

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-066051

(43)Date of publication of application : 03.03.2000

(51)Int.Cl.

G02B 6/13
C09D183/04
// C08G 77/04

(21)Application number : 10-238406

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 25.08.1998

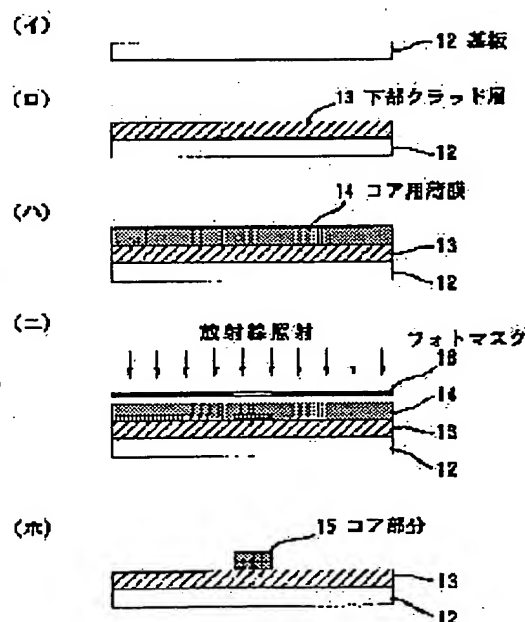
(72)Inventor : SEKIGUCHI MANABU
MORIKAWA AKIHIKO
SATO HOZUMI

(54) PRODUCTION OF OPTICAL WAVEGUIDE AND OPTICAL WAVEGUIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process capable of rapidly and easily producing an optical waveguide having low waveguide loss and excellent heat resistance and an optical waveguide by this process.

SOLUTION: At least one of the lower clad layer 13, core portion 15 and upper clad layer in the process for producing the optical waveguide consisting of a substrate 12, the lower clad layer 13, the core portion 15 and the upper clad layer are formed by means of applying a radiation curing compsn. and curing this compsn. by irradiation with radiation. The core portion 15 is preferably formed by irradiating the thin film obtd. by application of the radiation curing compsn. with the radiation according to a prescribed pattern, thereby removing unexposed parts. The radiation curing compsn. preferably contains (A) at least one compd. selected from the group consisting of a specific hydrolyzable silane compd., its hydrolyzate and its condensate, (B) a photo acid generator and (c) a dehydrating agent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim (a)]

[Claim 1] A substrate, the lower cladding layer formed on this substrate, and the core part formed on this lower cladding layer, it is the manufacture approach of optical waveguide which consists of an up cladding layer formed on this core part and a lower cladding layer. The manufacture approach of the optical waveguide characterized by forming with a means including applying a radiation-curing nature constituent and stiffening at least one of a lower cladding layer, a core part, and the up cladding layers by the exposure of a radiation.

[Claim 2] The manufacture approach of the optical waveguide according to claim 1 characterized by forming a core part by removing an unexposed part after irradiating a radiation at the thin film which applies the radiation-curing nature constituent for forming a core part, and is obtained according to a predetermined pattern.

[Claim 3] The radiation-curing nature constituent for forming a core part is the manufacture approach of the optical waveguide according to claim 1 or 2 characterized by being the radiation-curing nature constituent with which the refractive index of the core part formed by this will become higher than the refractive index of a lower cladding layer and an up cladding layer.

[Claim 4] The manufacture approach of optical waveguide according to claim 1 to 3 that the radiation-curing nature constituent for forming a lower cladding layer, a core part, and an up cladding layer is characterized by containing a (following A) - (C) component.

(A) At least one compound general formula (1) chosen from the group which consists of the hydrolysis nature silane compound shown by the general formula (1), its hydrolyzate, and its condensate (R1) A hydrolysis nature machine and p of the organic radical of the un-hydrolyzing nature whose carbon numbers of R1 are 1-12, and X are the integers of 0-3 among a $p \text{ Si}(\text{X})_4-p$ [type.]

(B) Photo-oxide generating agent (C) dehydrating agent [claim 5] R1 in a general formula (1) The manufacture approach of the optical waveguide according to claim 4 characterized by having a radical polymerization nature machine or a cationic polymerization nature machine.

[Claim 6] Optical waveguide characterized by being manufactured by the approach indicated by either of claims 1-5.

[Translation done.]

NOTICES

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the optical waveguide by the manufacture approach of the optical waveguide for creating the optical circuit used in the optical-communication field, the optical-information-processing field, etc., and it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Multimedia age is greeted and the transmission system which uses light as a transmission medium is being used for INTAKONEKUTO between a public correspondence network, LAN (Local Area Network) and FA (factory automation), and a computer, domestic wiring, etc. from the demand of large-capacity-izing of the information processing in an optical transmission system or a computer, and improvement in the speed. Optical waveguides are the optical device for realizing mass signal transduction, mass optical computers, etc., such as a movie and an animation, a photoelectrical integrated circuit (OEIC), and a basic component [in / to a list / an optical integrated circuit (optical IC) etc.]. And since this optical waveguide has a lot of need, it is especially highly efficient and the product of low cost is called for in recent years.

[0003] Conventionally, as optical waveguide, polymer system optical waveguide and quartz system optical waveguide are known, and the approach of using ultraviolet-rays hardening resin for JP.6-273631A and JP.7-159630A, and producing optical waveguide is illustrated as the manufacture approach of polymer system optical waveguide, for example. Although this polymer system optical waveguide had the advantage that it could manufacture by low cost easily by using means, such as photolithography, as compared with quartz system optical waveguide, generally as engine performance, there was a fault that waveguide loss was large and thermal resistance was low, and there was a problem that waveguide loss was large about the light with a wavelength of 650-1600nm used especially for a communication link.

[0004] The approach of forming the lower cladding layer which consists of glass membrane with means, such as the flame depositing method (FHD) and a CVD method, and forming the thin film of the minerals with which this differs from a refractive index on this lower cladding layer, and forming a core part and on the other hand, forming an up cladding layer by the flame depositing method further after that on a silicon substrate, as the manufacture approach of quartz system waveguide, by carrying out patterning of this thin film using a reactive-ion-etching method (RIE), is typical. However, since the vitrification process heated in temperature of 1000 degrees C or more is required for this approach in order that operation of each process may carry out transparency vivification of each configuration layer a fairly complicated top, it requires long time amount for manufacture, and becomes what has high cost.

[0005] On the other hand, the method of manufacturing quartz system optical waveguide is illustrated by JP.6-250036A by forming an inorganic thin film using the so-called sol-gel method. By this approach, although a thin film can be formed in the inside of a short time at low temperature if it compares with the flame depositing method, the point that processes, such as reactive ion etching, take a long time is the same, and becomes what has high cost after all. As mentioned above, according to the manufacture approach of the conventional quartz system

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje

2006/07/11

front face of a substrate 12 is made to harden this thin film for lower layers desiccation or by irradiating a radiation at this, and, specifically, the lower cladding layer 13 is formed in it.

[0013] next, the constituent for core formation (henceforth "the constituent for cores") which consists of a radiation-curing nature constituent mentioned later as shown on this lower cladding layer 13 at drawing 2 (Ha) — applying — desiccation — or prebake is carried out further and the thin film 14 for cores is formed. Then, as shown in drawing 2 (d), according to a predetermined pattern, a radiation is irradiated to the top face of the thin film 14 for cores through the photo mask 18 which has the mask hole of a predetermined pattern. Since the part where the radiation was irradiated hardens by this, as shown in drawing 2 (e), the core part 15 which consists of hardening film by which patterning was carried out is formed on the lower cladding layer 13 by removing the part which is not hardened [other].

[0014] On the front face of the lower cladding layer 13 in which such a core part 15 was formed The constituent for up clad stratification which consists of a radiation-curing nature constituent mentioned later (it is called "the constituent for the upper layers" below.) It applies, end by carrying out prebake and forming the thin film for the upper layers, in this thin film for the upper layers, as desiccation or by making it irradiate and harden showed to drawing 1, the up cladding layer 17 is formed and it has a radiation in this, and optical waveguide 10 is manufactured.

[0015] In the optical waveguide obtained as mentioned above, although especially the thickness of the lower cladding layer 13, the up cladding layer 17, and the core part 15 is not restricted, as for the thickness of 3-50 micrometers and the core part 15, it is [the thickness of the lower cladding layer 13] desirable that the thickness of 3-20 micrometers and the up cladding layer 17 is 3-50 micrometers. Although especially the width of face of the core part 15 is not limited, the range of it is 1-50 micrometers, for example. The refractive index of the core part 15 needs to be larger than which refractive index of the lower cladding layer 13 and the up cladding layer 17, as for the refractive index of the core part 15 in actual optical waveguide, it is desirable that the refractive indexes of 1.450-1.650, the lower cladding layer 13, and the up cladding layer 17 are 1.400-1.648 to light with a wavelength of 1300-1600nm, and, as for the refractive index of a core part, it is desirable that it is larger than the refractive index of both cladding layers in 0.002-0.5.

[0016] It is desirable to apply the radiation-curing nature constituent, i.e., the constituent for lower layers, the constituent for cores, and the constituent for the upper layers for forming those layers for each of lower cladding layers, core parts, and up cladding layers, end to form in the concrete mode of this invention, through the process which dries the spreading film formed, or carries out prebake if needed, and it considers [process] as a thin film, and stiffens this thin film by the exposure of a radiation.

[0017] In this invention, the radiation-curing nature constituent containing a (following A) - (C) component is preferably used as the constituent for lower layers, the constituent for cores, and a constituent for the upper layers.

(A) At least one compound general formula (1) chosen from the group which consists of the hydrolysis nature silane compound shown by the general formula (1), its hydrolyzate, and its condensate (R1) A hydrolysis nature machine and p of the organic radical of the un-hydrolyzing nature whose carbon numbers of R1 are 1-12, and X are the integers of 0-3 among a p Si(XM)_{4-p} [type.].

(B) Photo-oxide generating agent (C) dehydrating agent [0018] Hereafter, this radiation-curing nature constituent is explained.

(1) The (A) component (A) component is a principal component of the radiation-curing nature constituent concerned, and is at least one compound chosen from the group which consists of the hydrolysis nature silane compound shown by the above-mentioned general formula (1), its hydrolyzate, and its condensate.

[0019] Here, the hydrolysis nature machine expressed with X usually points out the radical which is hydrolyzed and can generate a silanol group, or the radical which can form a siloxane condensate by heating under coexistence of a non-catalyst and superfluous water, and in a room temperature (25 degrees C) - 100 degrees C temperature requirement. Moreover, although suffix p in a general formula (1) is the integer of 0-3, it is the integer of 0-2 more preferably, and is 1 especially preferably. However, in the hydrolyzate of the hydrolysis nature silane compound

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje

2006/07/11

optical waveguide, although the optical waveguide which whose waveguide loss was low and was excellent in thermal resistance could be obtained, the production process was complicated, effectiveness was bad, and there was a problem that cost was high.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made against the background of the above situations, its waveguide loss about the light ranging from the visible region to an infrared region is low, and it aims at offering the approach that it is a short time and the optical waveguide which was moreover excellent in thermal resistance can be manufactured in an easy process, and providing a list with the optical waveguide by this approach.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned technical problem is solved by the following manufacture approach. Namely, the lower cladding layer by which the manufacture approach of the optical waveguide of this invention was formed on a substrate and this substrate, it is the manufacture approach of optical waveguide which consists of a core part formed on this lower cladding layer, and an up cladding layer formed on this core part and a lower cladding layer. It is characterized by forming with a means including applying a radiation-curing nature constituent and stiffening at least one of a lower cladding layer, a core part, and the up cladding layers by the exposure of a radiation.

[0008] In the above approach, after irradiating a radiation at the thin film which applies the radiation-curing nature constituent for forming a core part, and is obtained according to a predetermined pattern, it is desirable by removing an unexposed part to form a core part.

Moreover, the radiation-curing nature constituent for forming a core part is a radiation-curing nature constituent with which the refractive index of the core part formed by this will become higher than the refractive index of a lower cladding layer and an up cladding layer.

[0009] As for the radiation-curing nature constituent for forming a lower cladding layer, a core part, and an up cladding layer, in the above-mentioned approach, it is desirable to contain a (following A) - (C) component.

(A) At least one compound general formula (1) chosen from the group which consists of the hydrolysis nature silane compound shown by the general formula (1), its hydrolyzate, and its condensate (R1) A hydrolysis nature machine and p of the organic radical of the un-hydrolyzing nature whose carbon numbers of R1 are 1-12, and X are the integers of 0-3 among a p Si(XM)_{4-p} [type.].

(B) a photo-oxide generating agent (C) dehydrating agent — R1 [in / here / a general formula (1)] It is desirable to have a radical polymerization nature machine or a cationic polymerization nature machine.

[0010] Optical waveguide of this invention is characterized by being manufactured by the above-mentioned approach.

[0011]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained concretely. Drawing 1 is the sectional view for explanation showing the fundamental configuration of the optical waveguide manufactured by the approach of this invention. The substrate 12 extended in the direction where optical waveguide 10 is right-angled in space as shown in drawing 1. The lower cladding layer 13 formed on the front face of this substrate 12, and the core part 15 which was formed on this lower cladding layer 13 and which has specific width of face, it is constituted by the up cladding layer 17 accumulated and formed on the lower cladding layer 13 containing this core part 15, and the core part 15 is made into the condition that that whole was laid underground into the product serious condition of the lower cladding layer 13 and the up cladding layer 17.

[0012] According to the suitable mode of this invention approach, optical waveguide 10 is manufactured as follows. That is, as shown in drawing 2 (b), the substrate 12 which has a flat front face is prepared. Especially, as this substrate 12, although not restricted, a silicon substrate, a glass substrate, etc., can be used. The lower cladding layer 13 is formed in the front face of this substrate 12. As shown in the drawing 2 (**), apply the constituent for lower clad stratification (henceforth "the constituent for lower layers") which consists of a radiation-curing nature constituent mentioned later, and carry out prebake, form the thin film for lower layers, the

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje

2006/07/11

shown by the general formula (1), the non-hydrolyzed hydrolysis nature machine may remain in part, and it becomes the mixture of a hydrolysis nature silane compound and hydrolyzate in that case. Moreover, when calling it the hydrolyzate of a hydrolysis nature silane compound, not only the compound that changed the alkoxy group to the silanol group by the hydrolysis reaction but the partial condensate which some silanol groups condensed is meant. Furthermore, there is not necessarily no need of hydrolyzing when a hydrolysis nature silane compound blends a radiation-curing nature constituent, it is the phase which irradiates a radiation and some [at least] hydrolysis nature machines should just be hydrolyzed. That is, in a radiation-curing nature constituent, when a hydrolysis nature silane compound is used without hydrolyzing beforehand, radiation curing of the radiation-curing nature constituent can be carried out by adding water in advance, making a hydrolysis nature machine hydrolyze, and generating a silanol group.

[0020] [Organic radical R1] Organic radical R1 in a general formula (1) It can choose from the univalent organic radicals which are un-hydrolyzing nature. As an organic radical of such un-hydrolyzing nature, the organic radical of non-polymerization nature and the organic radical of polymerization nature, or one of organic radicals can be chosen. In addition, organic radical R1 The un-hydrolyzing nature which can be set means that it is the property which exists in stability as it is in the conditions by which the hydrolysis nature machine X is hydrolyzed.

[0021] Here, it is the organic radical R1 of non-polymerization nature. If it carries out, as alkyl group, an aryl group, an alkyl radical, etc. are mentioned. These may be the shape of a straight chain, the letter of branching, annular, or such combination. Moreover, as a more concrete alkyl group, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, a hexyl group, a cyclohexyl radical, an octyl radical and a deuterium alkyl group, or an alkyl halide radical is mentioned. It is a methyl group more preferably among these alkyl groups.

[0022] Moreover, organic radical R1 of non-polymerization nature As a concrete aryl group which can be set, a phenyl group, a tolyl group, a xyl group, a naphthyl group, a biphenyl radical and a deuterium aryl group, or an aryl halide radical is mentioned. It is a phenyl group among these more preferably. Furthermore, organic radical R1 of non-polymerization nature Benzyl and a phenylethyl radical are mentioned as a concrete alkyl radical which can be set. It is benzyl among these more preferably.

[0023] Furthermore, organic radical R1 of non-polymerization nature It is also desirable to consider as the structural unit containing a hetero atom. The ether, ester, a sulfide, etc., can be illustrated as such a structural unit. Moreover, when a hetero atom is included, it is desirable that it is non-basically.

[0024] Moreover, organic radical R1 of polymerization nature It is desirable that it is the organic radical which has the functional group of radical polymerization nature and the functional group of cationic polymerization nature, or one of functional groups in a molecule. By introducing such a functional group, a radical polymerization and cationic polymerization can be used together and a radiation-curing nature constituent can be stiffened more effectively.

[0025] Moreover, organic radical R1 of polymerization nature The functional group of cationic polymerization nature is more desirable among the functional group of radical polymerization nature which can be set, and the functional group of cationic polymerization nature. It is because coincidence can be made to produce not only the hardening reaction in a silanol group but the hardening reaction in the functional group of cationic polymerization nature by the photo-oxide generating agent.

[0026] Organic radical R1 which has the functional group of radical polymerization nature If it carries out, the organic radical which has an olefin radical, the organic radical which has acryloxy (meta), the organic radical which has a styryl radical, the organic radical which has vinyl ether are mentioned. And as a more concrete olefin radical, a vinyl group, a propenyl radical, a swine dienyl radical, etc. are mentioned. It is a vinyl group among these more preferably. Moreover, if the example of the organic radical which has acryloxy (meta) is shown, acryloxy (meta) methyl, acryloxypropyl (meta), etc., will be mentioned. Moreover, if the example of the organic radical which has a styryl radical is shown, styryl, styrylethyl, styryl propyl, etc., will be mentioned. Furthermore, if the example of the organic radical which has vinyl ether is shown, BINIROKISHI ethyl, BINIROKISHI propyl, BINIROKISHI butyl, BINIROKISHI octyl, BINIROKISHI gardenia fruit clo

http://www4.ipdl.ncipj.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje

2006/07/11

hexyl, BINIROKISHI phenyl, etc. can be mentioned.

[0027] Moreover, organic radical R1 which has the functional group of cationic polymerization nature If it carries out, the organic radical which has cyclic ether structure, the organic radical which has vinyl ether are mentioned. And it is the organic radical which has cyclic ether structure more preferably. As this cyclic ether radical, the cyclic ether structure of three to 6 membered-ring of having a straight chain and cyclic structure, and the structure which more specifically includes an epoxy group, an oxetane radical, a tetrahydrofuran, and a pyran unit can be mentioned. Moreover, more desirable things are cyclic ether structures of four or less membered-rings, such as an epoxy group and an oxetane radical, among these cyclic ether radicals.

[0028] Moreover, if the example of an organic radical of having cyclic ether structure is shown, glycidyl propyl, epoxidation cyclohexyl ethyl, methyl OKISETANIRU methoxy propyl, ethyl OKISETANIRU methoxy propyl, etc. can be mentioned. Moreover, as an organic radical which has vinyl ether, BINIROKISHI ethyl, BINIROKISHI propyl, BINIROKISHI butyl, BINIROKISHI octyl, BINIROKISHI garderia fruit clo hexyl, BINIROKISHI phenyl, etc. can be mentioned.

[0029] [Hydrolysis nature machine X] As a hydrolysis nature machine X in a general formula (1), a hydrogen atom, the siloxy group of carbon numbers 1-12, a halogen atom, the amino group, an acyloxy radical, etc. are mentioned. If the example of the siloxy group of the desirable carbon numbers 1-12 is given here A methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, a phenoxy benzoyloxy radical, A methoxyethoxy radical, an acetoxy ethoxy radical, 2-(meta) acryloxy ethoxy radical, 3-(meta) acryloxy propoxy group, 4-(meta) acryloxy butoxy radical, Or epoxy group content alkoxy groups, such as a GURISHIJUROKISHI radical and an epoxidation cyclohexyl ethoxy radical. The alkoxy group has 6 membered-ring ether groups, such as oxetane radical content alkoxy groups, such as methyl oxetane methoxy and ethyl oxetane methoxy, and OKISASHIKUROHEKI siloxy, can be mentioned. Moreover, a methoxy group and an ethoxy radical are more desirable among the alkoxy groups of the carbon numbers 1-12 mentioned above. Since it hydrolyzes easily and these alkoxy groups generate a silanol group, they can be stabilized and can produce a radiation-curing reaction.

[0030] Moreover, a fluorine, chlorine, a bromine, iodine, etc. can be mentioned as a desirable halogen atom. However, when using the hydrolysis nature silane compound which contains a halogen atom as a hydrolysis nature machine in this way, it is necessary to pay attention so that the preservation stability of a radiation-curing nature constituent may not be reduced. That is, although based also on the amount of the hydrogen halide generated by hydrolysis, it is desirable for actuation of neutralization, distillation, etc. to remove this hydrogen halide, and to make it not affect the preservation stability of a radiation-curing nature constituent.

[0031] Moreover, as a desirable amino group, the amino group, a dimethylamino radical, a diethylamino radical, a butylamino radical, a dibutylamino radical, a phenylamino radical, a diphenylamino radical, etc. can be mentioned. However, when the amino group is used as a hydrolysis nature machine in this way, amines generate by hydrolysis. Therefore, before preparing a radiation-curing nature constituent finally so that the preservation stability of a radiation-curing nature constituent may not be affected, it is desirable to remove these byproduct amines.

[0032] Moreover, an acetoxy radical, a BUCHIRO yloxy radical, etc. can be mentioned as a desirable acyloxy radical.

[0033] [Example of a hydrolysis nature silane compound] Next, the example of a hydrolysis nature silane compound (a silane compound may only be called) expressed with a formula (1) is explained. First, organic radical R1 of non-polymerization nature As a silane compound which it has, the silane compound permuted with four hydrolysis nature machines, such as tetra-chlorosilane, a tetra-amino silane, tetra-acetosilane, a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra-butoxysilane, a tetra-phenoxy silane, a tetra-benzyloxy silane, trimethoxysilane, and triethoxysilane, is mentioned.

[0034] Moreover, the silane compound permuted with three hydrolysis nature machines, such as methyltrichlorosilane, methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, MECHIRUTORI butoxysilane, ethyltrimethoxysilane, an ethyl triisopropoxy silane, ECHIRUTORI butoxysilane,

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejpe

2006/07/11

it can come to hand easily. For example Nippon Unicar A-151 of Make, A-171, A-172, A-174, Y-9938, AZ-8167, AZ-8134, A-188, A-187, MAC-2011, MAC-2301, FZ-3704, AZ-6200, A-162, A-163, AZ-8171, A-137, A-153, and A-1230 — moreover — for example Dow Corning Toray Silicone make SZ-6030, SH-6040, SZ-6070, SZ-6072, SZ-6075, SZ-6079, SZ-6300, PRX11, PRX19 and PRX24, and AY43-154M grade can be mentioned.

[0043] [Hydrolysis conditions of a hydrolysis nature silane compound] It is desirable to carry out the silane compound mentioned above according to the process of 1-3 shown below as an example, although hydrolysis or especially the conditions for carrying out condensation are not restricted.

[0044] 1) Hold the hydrolysis nature silane compound shown in a general formula (1), and the water of the specified quantity in a container with an agitator.

2) Subsequently, adjusting the viscosity of a solution, hold an organic solvent further in a container and consider as a mixed solution.

3) the obtained mixed solution — the temperature below the boiling point of the inside of an air ambient atmosphere, and 0 degree C to an organic solvent or a hydrolysis nature silane compound — 1 ~ 24 hours — carry out between heating churning. In addition, it is also desirable during heating churning to condense a mixed solution by distillation or to permute a solvent if needed.

[0045] (2) The photo-oxide generating agent of the (B) component in a photo-oxide generating agent [definition] radiation-curing nature constituent is defined as the compound which can emit the acid active substance in which radiation curing (bridge formation) is possible by irradiating a radiation in the hydrolysis nature silane compound which is the (A) component.

[0046] As a radiation for making a photo-oxide generating agent decompose and generating a cation, moreover, although the light, ultraviolet rays, infrared radiation, an X-ray, alpha rays, beta rays, a gamma ray, etc. can be mentioned, it has fixed energy level and a big cure rate is obtained, and since irradiation equipment has a good advantage, ultraviolet rays are desirable [irradiation equipment / it is comparatively cheap and small, and].

[0047] Moreover, it is also desirable to use together the radical generating agent later mentioned with a photo-oxide generating agent. Although the radical which is a neutral active substance does not promote the condensation reaction of a silanol group, when it has the functional group of radical polymerization nature in the (A) component, it can propel the polymerization of this functional group. Therefore, a radiation-curing nature constituent can be stiffened more efficiently.

[0048] [Class of photo-oxide generating agent] The sulfonic acid derivative (compound of the 2nd group) which has the structure expressed with the onium salt (compound of the 1st group) which has the structure expressed with a general formula (2) as a photo-oxide generating agent, or a general formula (3) can be mentioned.

[0049] General formula (2) [R2 a R3 b R4 c R5 d W] +m [M2m+n] Inside of a -m type, A cation is onium ion, W, S, Se, Te, P, As, It is Sb, Bi, O, I, Br, Cl, or -N≡N, and is R2, R3, and R4, And R5 It is the same or a different organic radical, and a, b, c, and d are the integers of 0-3, respectively, and the value of (a+b+c+d) is equal to the valence of W. Moreover, M is a halogenide complex, [M2m+n] is the metal or metalloid which constitutes a neutral salt, for example, they are B, P, As, Sb, Fe, Sn, Bi, stannum, calcium, In, Ti, Zn, Sc, V, Cr, Mn, and Co. Z is a halogen atom or aryl groups, such as F, Cl, and Br, m is the charge of the net of halogenide complex ion, and n is the valence of M.]

[0050] General formula (3) For O, a univalent or divalent organic radical and R6 are [0 or 1, and suffix t of the univalent organic radical of carbon numbers 1-12 and suffix s] 1 or 2 among a OS-(=O), 2-R6 t type.]

[0051] First, the onium salt which is the compound of the 1st group is the compound which can emit an acid active substance by receiving light. Anion [in / here / a general formula (2)] [M2m+n] As an example, tetrafluoroborate (BF4-), hexafluorophosphate (PF6-), hexafluoroantimonate (SbF6-), hexafluoroarsenate (AsF6-), hexa KURORU antimonate (SbCl6-),

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejpe

2006/07/11

butyltrimethoxysilane, pentafluorophenyl trimethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, d3-methyl trimethoxysilane, nons fluoro butyl ethyltrimethoxysilane, and trifluoromethyl trimethoxysilane, is mentioned similarly.

[0035] Moreover, the silane compound similarly permuted with one hydrolysis nature machines, such as the silane compound permuted with two hydrolysis nature machines, such as dimethyldichlorosilane, a dimethyl diamino silane, a dimethyl diacetoxy silane, dimethyldimethoxysilane, diphenyldimethoxysilane, and dibutyl dimethoxysilane, and dimethylchlorosilane, hexamethyldisilazane, a trimethyl silane, a tributyl silane, trimethylmethoxysilane, and a tributyl ethoxy silane, can be mentioned.

[0036] When the more desirable example as a hydrolysis nature silane compound is given in these, it is tetra-alkoxysilane, such as methyl alkoxysilane, such as methyl trimethoxysilane and methyl triethoxysilane, or a tetramethoxy silane, and a tetra-ethoxy silane.

[0037] Moreover, organic radical R1 of polymerization nature As a silane compound which it has, it is the organic radical R1 of polymerization nature to the organic radical of the un-hydrolyzing nature in X. It is the organic radical R1 of polymerization nature to the organic radical of the hydrolysis nature in the silane compound and X which are included. Either of the silane compounds which it has can be used.

[0038] Here, it is the organic radical R1 of polymerization nature to the organic radical of the un-hydrolyzing nature in X. As an included silane compound, acryloxypropyltrimethoxysilane (meta), Acryloxypropyltriethoxysilane, (meta)acryloxypropylmethyldimethoxysilane, (Meta) Acryloxy (meta) silane compounds, such as acryloxypropyl triethoxysilane and bis(methacryloxypropyl) dimethoxysilane, (Meta) Vinyltrimethoxysilane, vinyl trichlorosilane, vinyltriethoxysilane, Vinylsilane compounds, such as divinyl dimethoxysilane and divinyl diethoxysilane, GURISHIJUROKISHI trimethoxysilane, bis(GURISHIJUROKISHI) dimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, Epoxy silane compounds, such as beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane, 3-(3-methyl-3-oxetane methoxy) propyltrimethoxysilane, The silane compound which has 8 membered-ring ether structures, such as oxetane silane compounds, such as 3-(3-ethyl-3-oxetane methoxy) propyl triethoxysilane, oxacyclohexyl triethoxysilane, and oxacyclohexyl triethoxysilane, can be mentioned. These can be used combining independent one sort or two sorts or more.

[0039] Moreover, it is the organic radical R1 of polymerization nature to the organic radical of the hydrolysis nature in X. As an example of the included silane compound A tetraepod (meta) acryloxy silane, a tetrakis (2-(meta) acryloxy ethoxy) silane, A tetra-GURISHIJUROKISHI garderia fruit run, a tetrakis (2-BINIROKISHI ethoxy) silane, A tetrakis (2-BINIROKISHI butoxy) silane, a tetrakis (3-methyl-3-oxetane methoxy) silane, A MECHIRUTORI (meta) acryloxy silane, a methyl (2-(meta) acryloxy ethoxy) silane, a methyl-TORIGURISHIJUROKISHI garderia fruit run, and a methyl tris (3-methyl-3-oxetane methoxy) silane can be mentioned. These can be used combining independent one sort or two sorts or more.

[0040] Moreover, organic radical R1 of polymerization nature It is the organic radical R1 of polymerization nature to the organic radical of un-hydrolyzing nature more preferably in the silane compound which it has. It is the included silane compound and is the silane compound which has the organic radical of cationic polymerization nature still more preferably. When such an example is given, GURISHIJUROKISHI propyltrimethoxysilane, GURISHIJUROKISHI propyl triethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, beta-(3, 4-epoxycyclohexyl) ethyltriethoxysilane, 3-(3-methyl-3-oxetane methoxy) propyltrimethoxysilane, 3-(3-ethyl-3-oxetane methoxy) propyltriethoxysilane, 3-(3-ethyl-3-oxetane methoxy) propyltrimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0041] [Example of acquisition of a hydrolysis nature silane compound] The hydrolysis nature silane compound described above is compoundable by the well-known approach. For example, Pure Appl. Chem. A34 (11), 2335 pages, 1972, "Eur. Polym. J. The alkoxysilane which has various functional groups can be manufactured to the compound which has an olefin radical by hydrosilylation which makes a catalyst a transition metal complex or a radical generating agent for trialkoxysilane as indicated in Vol.33, No.7, 1021 pages, and 1997.

[0042] Moreover, some of these hydrolysis nature silane compounds are marketed as goods, and

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejpe

2006/07/11

tetraphenyl borate, tetrakis (trifluoro methylphenyl) borate, tetrakis (pentafluoro methylphenyl) borate, etc. are mentioned.

[0052] Moreover, anion in a general formula (2) [M2m+n] To instead of, it is a general formula. [M2n OH-] is also desirable to use the anion expressed. Furthermore, the onium salt which has other anions, such as perchloric acid ion (ClO4-), trifluoro methylsulfonic acid ion (CF3 SO3-), fluorosulfonic acid ion (FSO3-), toluenesulfonic acid ion, a trinitrobenzene sulfonic acid anion, and a trinitrotoluene sulfonic acid anion, can also be used.

[0053] When the example of a commercial item of the compound of the 1st group is shown, moreover, SAN-AID SI-60, SI-80, SI-100, SI-60L, SI-80L, SI-100L, SI-L145, SI-L150, SI-L160, SI-L110, SI-L147 (above) The product made from 3 Japanese Federation of Chemical Industry Workers' Unions Industry, UVI-6950, UVI-6970, UVI-6974, UVI-6990 (above) Made in Union Carbide, ADEKAOPUTOMA SP-150, SP-151, SP-170, SP-171 (above) The Asahi Denka Kogyo K.K. make, Irgacure 261 (product made from the special tee KEMIKARUZU), CI-2481, CI-2624, CI-2639, CI-2064 (above) The Nippon Soda Co., Ltd. make, CD-1010, CD-1011, CD-1012 (above) The Sartomer make, DS-100, DS-101, OAM-101, OAM-102, OAM-105, DAM-201, DSM-301, NAI-100, NAI-101, NAI-105, NAI-106, SI-100, SI-101, SI-105, SI-106, PI-105, NDI-105, BENZOIN TOSYLATE, MBZ-101, MBZ-301, PYR-100, PYR-200, DNB-101, NB-101, NB-201, BBI-101, BBI-102, BBI-103, BBI-109 (above) The product made from Midori Chemistry, PCI-0617, PCI-0627, PCI-0207, PCI-0227 (above, Nippon Kayaku Co., Ltd. make), IBPF, IBCF (made in Senwa Chemical), etc. can be mentioned.

[0054] Moreover, among the compounds of the 1st group mentioned above, more effective onium salt is aromatic series onium salt, and is a diaryl iodonium salt especially expressed with the following general formula (4) preferably.

General formula (4) [R7-Ar1-t-Ar2-R8] and [Y-] Among [type, R7 and R8 are univalent organic radicals, and even if they are the same, they may differ, respectively, R7 And R8 At least as for one side, the carbon number has four or more alkyl groups, Ar1 And Ar2 even when it is an aromatic series radical, respectively and is the same — differing — — — — Y- a univalent anion — it is — the fluoride anion of periodic table 3 group and five groups or ClO4-, and CF3-SO3- from — it is the anion chosen.]

[0055] As such a diaryl iodonium salt. Concretely, it is phenyliodonium (4-n-DESHIROKISHI phenyl) Hexafluoroantimonate, [4-(2-hydroxy-n-TETRADE siloxy) phenyl] Phenyliodonium Hexafluoroantimonate, [4-(2-hydroxy-n-TETRADE siloxy) phenyl] Phenyliodonium Trifluoro sulfonate, [4-(2-hydroxy-n-TETRADE siloxy) phenyl] Phenyliodonium Hexafluorophosphate, [4-(2-hydroxy-n-TETRADE siloxy) phenyl] Phenyliodonium Tetrakis (pentafluorophenyl) borate, Bis(4-t-butylphenyl) iodonium Hexafluoroantimonate, Bis(4-t-butylphenyl) iodonium Hexafluorophosphate, Bis(4-t-butylphenyl) iodonium Trifluoro sulfonate, Bis(4-t-butylphenyl) iodonium Tetrafluoroborate, Bis(dodecyl phenyl) iodonium Hexafluoroantimonate, Bis(dodecyl phenyl) iodonium Tetrafluoroborate, Bis(dodecyl phenyl) iodonium Hexafluorophosphate, bis (dodecyl phenyl) iodonium One sort or two sorts or more of combination, such as trifluoromethyl sulfonate, can be mentioned.

[0056] Moreover, as a commercial item of a diaryl iodonium salt, Sartomer CD1012, IBPF by Sanwa Chemical, IBCF, BBI-101 made from Midori Chemistry, BBI-102, BBI-103, and BBI-109 grade can be mentioned, for example.

[0057] Furthermore, although especially the manufacture approach of a diaryl iodonium salt expressed with a general formula (4) is not restricted, it can be manufactured by J.Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry, Vol.31, 1473-1482 (1993), J.Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry, Vol.31, and the approach described in 1483-1491 (1993), for example.

[0058] Next, the compound of the 2nd group is explained. If the example of a sulfonic acid derivative expressed with a general formula (3) is shown, the sulfonate of disulfon, disulfonil diisothianes, disulfonil methane, sulfonyl benzoyl methane, imide sulfonate, benzoic sulfonate, and 1-oxo-2-hydroxy-3-propyl alcohol, pyrogallol tris RUHONETO, and benzyl sulfonate can be mentioned. Moreover, in a general formula (3), it is imide sulfonate more preferably and is a trifluoromethylsulfonate derivative among imide sulfonate still more preferably.

[0059] When the example of such sulfonate is given, moreover, diphenyl disulfon, JITOSHIRU

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejpe

2006/07/11

disulfon, bis(phenyl sulfonyl) diazomethane, bis(KURORU phenyl sulfonyl) diazomethane, Bis(xylol sulfonyl) diazomethane, phenyl sulfonyl benzoyl diazomethane, Bis(cyclohexyl sulfonyl) methane, 1, 8-naphthalene dicarboxylic acid imide Methylsulfonate, 1, 8-naphthalene dicarboxylic acid imide Tosyl sulfonate, 1, 8-naphthalene dicarboxylic acid imide Trifluoromethylsulfonate, 1, 8-naphthalene dicarboxylic acid imide Camphor sulfonate, Succinimid phenyl sulfonate, succinimid Tosyl sulfonate, Succinimid Trifluoromethylsulfonate, succinimid Camphor sulfonate, Phthalic acid Trifluoro sulfonate and cis-5-norbornene - and -2, 3-dicarboxylic acid imide Trifluoromethylsulfonate, Benzoic sulfonate, 1, 2-diphenyl-2-hydroxypropyl Tosilate, 1, 2-Jl (4-methyl mercapto phenyl)-2-hydroxypropyl Tosilate, Pyrogallol Methylsulfonate, pyrogallol Ethyl sulfonate, 2, 6-dinitro phenylmethyl Tosilate, alt-nitrophenyl methyl Tosilate, Para-nitrophenyl Tosilate can be mentioned.

[0060] (Addition of a photo-oxide generating agent) Although especially the content rate of the photo-oxide generating agent in a radiation-curing nature constituent is not restricted, it is desirable to usually consider as the value of 0.1 ~ 15 weight section within the limits to the (A) component 100 weight section. When the addition of a photo-oxide generating agent becomes under the 0.1 weight section, radiation-curing nature falls and there is an inclination for sufficient cure rate not to be obtained. On the other hand, when the addition of a photo-oxide generating agent exceeds 15 weight sections, there is an inclination for the weatherability and thermal resistance of the hardened material obtained to fall. Therefore, it is more desirable that the balance of radiation hardenability, the weatherability of the hardened material obtained, etc. makes the addition of a photo-oxide generating agent the value of 1 ~ 10 weight section within the limits from a better viewpoint to the (A) component 100 weight section.

[0061] (3) The dehydrating agent in a dehydrating-agent (definition) radiation-curing nature constituent is defined as the compound which affects and carries out effect to radiation-curing nature and preservation stability by the compound changed into matter other than water by the chemical reaction, physical adsorption, or inclusion. That is, the opposite property of preservation stability or radiation-curing nature can be raised, without spoiling the weatherability and thermal resistance of a radiation-curing nature constituent by containing such a dehydrating agent. Although this reason is not necessarily clear, in order that a dehydrating agent may absorb effectively the water which invades from the outside, the preservation stability of a radiation-curing nature constituent improves, and in order that a dehydrating agent may absorb effectively the water generated in the condensation reaction which is a radiation-curing reaction one by one, on the other hand, it is thought that the radiation-curing nature of a radiation-curing nature constituent improves.

[0062] (Class of dehydrating agent) Although especially the class of dehydrating agent is not restricted, it is desirable that it is at least one compound chosen from carboxylate, acetals (ketals are included), and the group that consists of a carboxylic anhydride as an organic compound. Moreover, use of the ceramic powder which has a dehydration function is also desirable as an inorganic compound. These dehydrating agents can show the outstanding dehydration effectiveness, and can demonstrate the function of a dehydrating agent efficiently by little addition.

[0063] Moreover, the carboxylate as a dehydrating agent is chosen from carboxylic-acid ortho ester, carboxylic-acid silyl ester, etc. Here, as desirable carboxylic-acid ortho ester, altmethyl formate, ethyl orthoformate, altpropyl formate, altbutyl formate, altmethyl acetate, altethyl acetate, altpropyl acetate, altbutyl acetate, altmethyl propionate, altethyl propionate, etc. are mentioned. Moreover, the viewpoint which can show the dehydration effectiveness which was more excellent among these carboxylic-acid ortho ester, and can raise preservation stability and radiation-curing nature more to altformate is desirable especially as a dehydrating agent. Moreover, as desirable carboxylic-acid silyl ester, acetic-acid trimethylsilyl, acetic-acid tributyl silyl, formic acid trimethylsilyl, oxalic acid trimethylsilyl, etc. are mentioned.

[0064] In addition, it is more desirable to use carboxylic-acid ortho ester among carboxylate. Carboxylic-acid ortho ester can absorb water efficiently, and can hydrolyze it in person. Moreover, the compound which carboxylic-acid ortho ester hydrolyzes and generates is neutrality. Therefore, carboxylic-acid ortho ester can show the outstanding dehydration

effectiveness, and can raise preservation stability and radiation-curing nature more.

[0065] Moreover, the ketene silyl acetals manufactured by the silencing reaction of the acetal and carboxylic acid which consist of ketones, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, a diethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, an acetaldehyde, propionaldehyde, and a benzaldehyde, and dihydric alcohol and ketones, such as a dimethyl acetal which is a reactant with monohydric alcohol, a diethyl acetal and a dipropyl acetal, or ethylene glycol, as desirable acetals, for example can be mentioned.

[0066] And an acetone dimethyl acetal, an acetone diethyl acetal, a methyl-ethyl-ketone dimethyl acetal, a methyl-ethyl-ketone diethyl acetal, a cyclohexanone dimethyl acetal, and especially a cyclohexanone diethyl acetal are desirable among these acetals to the use as a dehydrating agent in this invention from a viewpoint which can show the outstanding dehydration effectiveness and can raise preservation stability and radiation-curing nature more.

[0067] Moreover, as a desirable carboxylic anhydride, a formic acid anhydride, an acetic anhydride, a succinic anhydride, a maleic anhydride, phthalic anhydride, a benzoic anhydride, an acetic-acid benzoic anhydride, etc. are mentioned, for example. Especially especially an acetic anhydride and a succinic anhydride are excellent in the dehydration effectiveness, and desirable.

[0068] Moreover, as ceramic powder which has a desirable dehydration function, a silica gel particle, an alumina particle, a silica-alumina particle, the activated clay, a zeolite, etc. are mentioned. To water, such ceramic powder has the strong affinity and can demonstrate the outstanding dehydration effectiveness.

[0069] (Description of a dehydrating agent) Next, the description of a dehydrating agent is explained. First, in ordinary temperature and ordinary pressure conditions, a dehydrating agent is a solid-state or a liquid, and it dissolves or distributes in a radiation-curing nature constituent, and it is chosen from the compound which demonstrates the dehydration effectiveness. Moreover, when a dehydrating agent is chosen from an organic compound, it is desirable to make the boiling point (under an ordinary pressure condition) into the value within the limits of 40-200 degrees C. If the boiling point is the value of such within the limits, it can be made to volatilize efficiently on room temperature (25 degrees C) ~ 200 degree C desiccation conditions. Therefore, it is easy to remove a dehydrating agent. On the other hand, when a dehydrating agent is chosen from an inorganic compound, it is dispersedly used for homogeneity so that the spreading nature of a radiation-curing nature resin constituent and transparency may not be spoiled.

[0070] (Addition of a dehydrating agent) Although especially the content rate of the dehydrating agent in a radiation-curing nature constituent is not restricted, it is desirable to usually consider as the value of the 0.1 ~ 100 weight section within the limits to the (A) component 100 weight section. When the addition of a dehydrating agent becomes under the 0.1 weight section, a scarce inclination is in the manifestation of the addition effectiveness, and there is an inclination for the improvement effectiveness of preservation stability or radiation-curing nature to be low. On the other hand, when the addition of a dehydrating agent exceeds the 100 weight sections, there is an inclination for the improvement effectiveness of preservation stability or radiation-curing nature to be saturated. Therefore, more preferably, the addition of a dehydrating agent is the value of 0.5 ~ 50 weight section within the limits to the (A) component 100 weight section, and is the value of 1 ~ 10 weight section within the limits still more preferably.

[0071] (4) The radiation hardenability constituent used by this inventions, such as an additive, can be made to contain further additives, such as a radical character photopolymerization initiator, a photosensitizer, a reactant diluent, a silica particle, and an organic solvent, etc. in the range which does not spoil the purpose or effectiveness of this invention.

[0072] (Radical character photopolymerization initiator) In the radiation hardenability constituent used by this invention, it may use together with a photo-oxide generating agent, and a radical character photopolymerization initiator (radical generating agent) may be blended. A radical generating agent is a compound which it decomposes [compound] by receiving radiations, such as ultraviolet rays, generates a radical, and carries out the polymerization reaction of the radical polymerization nature machine by this radical.

[0073] As such a radical generating agent, for example An acetophenone, acetophenone benzyl ketal, Anthraquinone, 1-(4-isopropyl phenyl)-2-hydroxy-isobutane-1-ON, A carbazole, xanthone,

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejpe

2006/07/11

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejpe

2006/07/11

4-chlorobenzo phenon, 4, and 4'-diamino benzophenone, 1 and 1-dimethoxybenzoin, 3, and 3'-dimethyl-4-methoxybenzophenone, A thioxan ton system compound, 2-methyl-1-(4-(methylthio) phenyl)-2-morpholinopropane-2-ON, 2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholino phenyl)-Butane-1-ON, A triphenylamine, 2 and 4, 6-trimethyl benzoyl diphenylphosphine oxide, Screw (2, 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-Torl-methyl pentyl phosphine oxide, Benzyl dimethyl ketal, 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl propane-1-ON and full - me - non A fluorene, a benzaldehyde, benzoin ethyl ether, the benzoin propyl ether, A benzophenone, a benzophenone derivative, a Michler's ketone, 3-methylacetophenone, 3, 3', 4, 4'-tetraprop (tert-butyl peroxide carbonyl) benzophenone (BTTP), etc. are mentioned. In addition, this radical generating agent can also use one sort independently, or can use it combining two or more sorts.

[0074] (Photosensitizer) In the radiation-curing nature constituent used by this invention, it may use together with a photo-oxide generating agent, and a photosensitizer may be blended. A photosensitizer is a compound which absorbs energy lines, such as light, and raises the sensitivity of a photo-oxide generating agent.

[0075] as such a photosensitizer - derivative [of a thioxan ton, a diethyl thioxan ton, and a thioxan ton] - a derivative; coumarin, a keto coumarin, etc. of the derivative; xanthene of the derivative; anthracene of anthraquinone, bromine anthraquinone, and anthraquinone, a bromine anthracene, anthracene derivative; perylene, and perylene, the thioxanthene, and the thioxanthene can be mentioned. Moreover, the more desirable compounds in these photosensitizers are a diethyl thioxan ton and a bromine anthracene.

[0076] (Reactant diluent) By adding a reactant diluent to the radiation-curing nature constituent used by this invention (combination), hardening contraction of the hardening film obtained can be reduced, or the mechanical strength of the hardening film can be controlled. Furthermore, when the reactant diluent of radical polymerization nature is used, the photoreaction nature of a radiation-curing nature constituent can be adjusted by adding a radical generating agent further. Moreover, when the reactant diluent of cationic polymerization nature is used, photoreaction nature and a mechanical property can be adjusted.

[0077] (Class of reactant diluent) As a reactant diluent, it is desirable to blend a cationic polymerization nature monomer and an ethylene nature partial saturation monomer, or one of monomers. Here, with the cationic polymerization nature monomer which is a reactant diluent, it is defined as the organic compound which causes a polymerization reaction and crosslinking reaction by carrying out an optical exposure under existence of a photo-oxide generating agent. It can follow, for example, an epoxy compound, an oxetane compound, an oxo-run compound, an annular acetal compound, an annular lactone compound, a thiirane compound, a thiethane compound, a vinyl ether compound, the SUPIRO orthochromatic ester compound that is a resultant of an epoxy compound and lactone, an ethylene nature unsaturated compound, a cyclic ether compound, an annular thioether compound, a vinyl compound, etc. can be mentioned. These cationic polymerization nature monomers can also use one sort independently, or can also use it combining two or more sorts.

[0078] Moreover, the epoxy compound as a cationic polymerization nature monomer mentioned above For example, bisphenol A diglycidyl ether, bisphenol F diglycidyl ether, Bisphenol S diglycidyl ether, bromination bisphenol A diglycidyl ether, Bromination bisphenol F diglycidyl ether, bromination bisphenol S diglycidyl ether, Epoxy novolak resin, hydrogenation bisphenol A diglycidyl ether, Hydrogenation bisphenol F diglycidyl ether, hydrogenation bisphenol S diglycidyl ether, 3, 4-epoxycyclohexyl methyl - 3', 4-epoxy cyclohexane carboxylate, 2-(3, 4-epoxycyclohexyl - 5, 5-spiro - 3, 4-epoxy) cyclohexene-methane-dioxane, A bis(3, 4-epoxycyclohexyl methyl) horse mackerel peat, vinyl cyclohexene oxide, 4-vinyl epoxy cyclohexane, a bis(3, 4-epoxy-6-methylcyclohexyl methyl) horse mackerel peat, 3, 4-epoxy-6-methylcyclohexyl - 3', 4-epoxy-6-methylcyclohexane carboxylate, Methylenebis (3, 4-epoxy cyclohexane), dicyclopentadiene diperoxide, The JI (3, 4-epoxycyclohexyl methyl) ether of ethylene glycol, An ethylene screw (3, 4-epoxy cyclohexane carboxylate), Epoxy hexahydrophthalic acid diocetyl, epoxy hexahydrophthalic acid G-2-ethylhexyl, 1,4-butanediol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, Glycerol triglycidyl ether, trimethylolpropane triglycidyl ether, Polyethylene glycol

diglycidyl ether and polypropylene glycol diglycidyl ether; Ethylene glycol, Propylene glycol, By adding one sort or two sorts or more of alkylene oxide to aliphatic series polyhydric alcohol, such as a glycerol The monoglycidyl ether of the diglycidyl ester; aliphatic series higher alcohol of the Pori glycidylether; aliphatic series long-chain dibasic acid of the polyether polyol obtained; A phenol, Cresol, Alkylene oxide is added to butylphenol or others. Glycidyl ester; epoxidized-soybean-oil; epoxy butyl stearate; epoxy stearin acid octyl; epoxidized linseed oil of a monoglycidyl ether; higher fatty acid of the polyether alcohol obtained; epoxidation polybutadiene etc. can be illustrated.

[0079] moreover, as other cationic polymerization nature monomers Trimethylene oxide, 3, and 3-dimethyl oxetane, 3, and 3-dichloro methyl oxetane, Oxetane, such as 3-ethyl-3-phenoxymethyl oxetane and bis(3-ethyl-3-methoxy) butane; A tetrahydrofuran, Oxo-runs, such as 2 and 3-dimethyl tetrahydrofuran; A trioxane, Annular acetals, such as 1, 3-dioxolane, 1 and 3, and 6-trioxane cyclooctane; Beta propiolactone, Annular lactone, such as epsilon-caprolactone; An ethylene sulfide, 1, 2-propylene sulfide, Thiiranes, such as this epichlorohydrin; The thiethane; ethylene glycol divinyl ether, such as 3 and 3-dimethyl thiethane, The SUPIRO orthochromatic ester obtained by the reaction of a vinyl ether; epoxy compound and lactone, such as triethylene glycol divinyl ether and the trimethylol propane TORIBI nil ether; A vinyl cyclohexane, Ethylene nature unsaturated compounds, such as an isobutylene and polybutadiene; the derivative of each above-mentioned compound etc. can be illustrated.

[0080] Moreover, hydrogenation bisphenol A diglycidyl ether among the cationic polymerization nature monomers mentioned above, Hydrogenation bisphenol F diglycidyl ether, 3, 4-epoxycyclohexyl methyl - 3', 4-epoxy cyclohexane carboxylate, A bis(3, 4-epoxycyclohexyl methyl) horse mackerel peat, 1,4-butanediol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, glycerol triglycidyl ether, Trimethylolpropane triglycidyl ether, neopentyl glycol diglycidyl ether, polyethylene glycol diglycidyl ether, and polypropylene glycol diglycidyl ether are desirable.

[0081] Moreover, especially a desirable cationic polymerization nature monomer is 3 and 4-epoxycyclohexyl methyl - A 4-epoxy cyclohexane carboxylate, a bis(3, 4-epoxycyclohexyl methyl) horse mackerel peat, etc. are 3' and the epoxy compound which has two or more alicyclic epoxy groups in 1 molecule.

[0082] In addition, the cationic polymerization nature monomer mentioned above is UVR-6100, UVR-6105, UVR-6110, UVR-6128, UVR-6200, and UVR-6216 (above). Made in Union Carbide, the SEROKI side 2021, SEROKI side 2021P, The SEROKI side 2081, the SEROKI side 2083, the SEROKI side 2085, the SEROKI side 2000, the SEROKI side 3000, glycidol, AO3E24, SAIKUROMA A200, SAIKUROMA M100, EPOLEAD GT-300, EPOLEAD GT-400, EPOLEAD GT-302, EPOLEAD GT-400, EPOLEAD 401, EPOLEAD 403 (above) The Daicel Chemical Industries, Ltd. made, Epicoat 828, Epicoat 812, Epicoat 1031, Epicoat 872, Epicoat GT 508 (above) The product made from oil-ized Shell, KRM-2100, KRM-2110, KRM-2199, KRM-2400, KRM-2410, KRM-2408, KRM-2490, KRM-2200, KRM-2720, KRM-2750 (above, Asahi Denka Kogyo K.K. make), Rapi-Cure DVE-3, CHVE, PEPC (above, ISP company make), VECTOMER (it can obtain easily as commercial items, such as 2010, 2020, 4010, and 4020 (above, Allied Signal, Inc. make).

[0083] Next, the ethylene nature partial saturation monomer as a reactant diluent is explained. Here, an ethylene nature partial saturation monomer is a compound which has an ethylene nature unsaturated bond (C=C) in a molecule, and it can be defined as the monofunctional monomer which has one ethylene nature unsaturated bond in 1 molecule, and the polyfunctional monomer which has two or more ethylene nature unsaturated bonds in 1 molecule.

[0084] therefore, as a monofunctional nature monomer which is an ethylene nature partial saturation monomer For example, (meta), acryloyl morpholine, the 7-amino - 3, 7-dimethyl octyl (meta) acrylate, iso butoxy methyl (meta) acrylamide, isobornyl oxy-ethyl (meta) acrylate, isobornyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Diethyl ethylene-glycol (meta) acrylate, 2-octyl (meta) acrylamide, Diacetone (meta) acrylamide, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, Diethylaminoethyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, Dicyclopentadiene (meta) acrylate, JISHIKURO pentaerythritol oxy-ethyl (meta) acrylate, JISHIKURO pentaerythritol (meta) acrylate, N, and N-dimethyl (meta) acrylamide tetra-chlorophenyl (meta) acrylate, 2-tetra-chloro phenoxy ethyl (meta) acrylate, tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, Tetrabromo phenyl (meta) acrylate, 2-

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejpe

2006/07/11

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejpe

2006/07/11

tetrabromo phenoxy ethyl (meta) acrylate, 2-trichlorophenoxy ethyl (meta) acrylate, TORIBUROMO phenyl (meta) acrylate, 2-TORIBUROMO phenoxy ethyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, a vinyl caprolactam, N-vinyl pyrrolidone, phenoxy ethyl (meta) acrylate, butoxy ethyl (meta) acrylate, Pentachlorophenyl (meta) acrylate, pentabromophenyl (meta) acrylate, Polyethylene-glycol monochloro (meta) acrylate, polypropylene-glycol monochloro (meta) acrylate, bornyl (meta) acrylate, and methyl TORIECHI range glycol (meta) acrylate can be illustrated.

[0085] Moreover, the acrylate which includes neither an amide nor amine structure among these acrylate from a viewpoint in which radiation-curing nature is not reduced is desirable, and the acrylate which does not contain a ring in order to secure weatherability is still more desirable. As these acrylate, isobornyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, butoxy ethyl (meta) acrylate, polyethylene-glycol monochloro (meta) acrylate, bornyl (meta) acrylate, and methyl TORIECHI range glycol (meta) acrylate can be mentioned, for example.

[0086] moreover, as a monofunctional nature monomer which are these ethylene nature partial saturation monomers. For example, ARONIKKUSU M-101, M-102, M-111, M-113, M-117, M-152, TO-1210 (above) The Toagosei make, Kaya Rudd TC-110S, R-564, R-128H (above) Nippon Kayaku Co., Ltd., bis-coat 192, bis-coat 220, and bis-coat 2311H.P., It can obtain easily as commercial items, such as the bis-coat 2000, the bis-coat 2100, the bis-coat 2150, screw coat 8F, and screw coat 17F (above, OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. make).

[0087] moreover, as a polyfunctional monomer which is an ethylene nature partial saturation monomer. For example, GURIKORUJI (meta) acrylate, JISHIKUROPENTENIRUJI (meta) acrylate, Triethylenes glycol diacrylate, tetra-ethylenes GURIKORUJI (meta) acrylate, Tricyclodecane diyl JIMECHI range (meta) acrylate, tris (2-hydroxyethyl) iso SHIANURETOJI (meta) acrylate, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate tri(meth)acrylate, Caprolactone denaturation tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate tri(meth)acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, ethylene oxide (it is called "EO" below) Denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, propylene oxide (henceforth "PO") denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, Tripropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, neopentyl GURIKORUJI (meta) acrylate, The both-ends (meta) acrylic-acid addition product of bisphenol A diglycidyl ether, 1, 4-butene JIORUJI (meta) acrylate, 1, 6-hexane JIORUJI (meta) acrylate, Pen TAERSURITORUTORI (meta) acrylate, pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, Polyester TERUJI (meta) acrylate, polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, Dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, caprolactone denaturation dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, Caprolactone denaturation dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, Ditrimeethyl propene tetrapod (meta) acrylate, EO denaturation bisphenol A di(meth)acrylate, PO denaturation bisphenol A di(meth)acrylate, EO denaturation hydrogenation bisphenol A di(meth)acrylate, PO denaturation hydrogenation bisphenol A di(meth)acrylate, EO denaturation bisphenol F di(meth)acrylate, the acrylate (meta) of phenol novolak poly glycidyl ether, etc. can be illustrated.

[0088] The acrylate which includes neither an amide nor amine structure also in these acrylate etc. from a viewpoint in which radiation-curing nature is not reduced is desirable, and the acrylate which does not contain a ring in order to secure weatherability is desirable. It can follow, for example, ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, JISHIKUROPENTENIRUJI (meta) acrylate, triethylenes glycol diacrylate, tetra-ethylenes GURIKORUJI (meta) acrylate, tricyclodecane diyl JIMECHI range (meta) acrylate, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, dipentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, etc. can be mentioned.

[0089] The polyfunctional monomer which are these ethylene nature partial saturation monomers. For example, SA1002 (Mitsubishi Chemical make), bis-coat 195, bis-coat 230, bis-coat 280, bis-coat 215, bis-coat 310, and bis-coat 214HP., The bis-coat 295, the bis-coat 300, the bis-coat 360, the bis-coat GPT The bis-coat 400, the bis-coat 700, the bis-coat 540, the bis-coat 3000, the bis-coat 3700 (above) The OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY, LTD. make, Kaya Rudd R-528, HODA, NPGDA, TPGDA, MANDA, R-551, R-712, R-604, R-684, PET-30, GPO-303, TMPTA, THE-330, DPHA, DPHA-2H, DPHA-2C, DPHA-2L D-310, D-330, DPCA-20, DPCA-30,

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/07/11

ketone, methyl isobutyl ketone, toluene, a xylene, dimethylformamide, etc. can be used as an organic solvent, and *** may be used as mixture with these, the dissolving organic solvent, or water. As a desirable distributed solvent, they are a methanol, isopropyl alcohol, a methyl ethyl ketone, a xylene, etc.

[0095] As goods marketed as a silica particle, a methanol silica sol, IPA-ST, MEK-ST, NBA-ST, XBA-ST, DMAC-ST, ST-UP, ST-OUP, ST-20, ST-40, ST-C, ST-N, ST-O, ST-50, ST-OL (above, Nissan Chemical Industries, Ltd. make), etc. can be mentioned, for example as colloidal silica. Moreover, as a fine-particles silica, AEROSIL130, AEROSIL300, AEROSIL380, AEROSILTT500, AEROSILOX50 (above, product made from Japanese Aerosil), sill DEKKUSU H31, H32, H51, H52, H121, and H122 (above, Asahi Glass Co., Ltd. make), E220A, E220 (above, product made from Japanese Silica Industry) and SYLSIA470 (product made from Fuji SHIRISHIA), SG flake (Nippon Sheet Glass Co., Ltd. make), etc. can be mentioned.

[0096] [Organic solvent] An organic solvent can be blended with the radiation-curing nature constituent used by this invention if needed. In case you may add in case the hydrolyzate or the condensate of a hydrolysis nature silane compound of the (A) component is manufactured, or this organic solvent blends a (A) component - (C) component, it may be added.

[0097] Although it can choose as such an organic solvent in the range which does not spoil the purpose of this invention, and effectiveness, the boiling point under atmospheric pressure is the organic compound which has a value within the limits which are 50-200 degrees C, and the organic compound made to dissolve each component in homogeneity is usually desirable. When a desirable organic solvent is shown, a methanol, ethanol, propanol, Alcohols, such as a butanol, dibutyl ether, ethylene glycol wood ether, Ethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol methyl ether acetate, Propylene glycol ethyl ether acetate, the diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene-glycol wood ether, diethylene-glycol ethyl methyl ether, Ether, such as a tetrahydrofuran and dioxane, an acetone, a methyl ethyl ketone, Ketones, such as methyl isobutyl ketone, a cyclohexanone, and methyl amyl ketone Aromatic hydrocarbon, such as ester, such as ethyl acetate, butyl acetate, amyl acetate, ethyl lactate, 2-hydroxy ethyl propionate, and gamma-butyrolactone, benzene, toluene, and a xylene, is mentioned. These can be used [independent one sort or] combining two or more sorts. If a more desirable organic solvent is shown in these, alcohols, ether, and ketones can be mentioned. They are alcohols and ketones still more preferably.

[0098] Although it is desirable in especially this invention to use a spin coat method in order to apply a radiation-curing nature constituent, from a viewpoint from which the coating liquid suitable for a spin coat is obtained As an organic solvent, glycol ether, ethylcellulose acetate, such as ethylene glycol monoethyl ether and propylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol alkyl ether acetate, such as propylene glycol methyl ether acetate and propylene glycol ethyl ether acetate; Ethyl lactate, Ester, such as 2-hydroxy ethyl propionate; The diethylene-glycol monomethyl ether, Diethylene glycols, such as diethylene-glycol wood ether and diethylene-glycol ethyl methyl ether; Methyl isobutyl ketone, It is desirable to use ketones, such as 2-heptanone, a cyclohexanone, and methyl amyl ketone, and ethylcellulose acetate, propylene glycol methyl ether acetate, ethyl lactate, methyl isobutyl ketone, and methyl amyl ketone are especially desirable.

[0099] [Others] In the radiation-curing nature constituent used by this invention, various kinds of additives can be contained further if needed. As such an additive, the compound with which organic resin (polymer), such as an epoxy resin, acrylic resin, polyamide resin, polyimide resin, polyurethane resin, a polybutadiene resin, polychloroprene resin, polyether resin, polyester resin, a styrene-butadiene block copolymer, petroleum resin, xylene resin, ketone resin, cellulose resin, a fluorine system polymer, a silicone system polymer, and a polysulfide system polymer, oligomer, these organic resin, or oligomer was permuted by the hydrolysis nature silyl radical is mentioned, moreover — as other additives — polymerization inhibitor; polymerization assistant; leveling agent; wettability amelioration agents, such as phenothiazin and 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, — a: surfactant; plasticizer; ultraviolet ray absorbent; antioxidant; anti-static agent; silane coupling agent; inorganic bulking agent, etc. can also be mentioned.

[0100] [Preparation of a radiation-curing nature constituent and description] The radiation-

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/07/11

DPCA-60, DPCA-120, DN-0075, DN-2475, T-1420, T-2020, T-2040, TPA-320, TPA-330, RP-1040, RP-2040, R-011, R-300, R-205 (above, Nippon Kayaku Co., Ltd. make), ARONIKKUSU M-210, M-220, M-233, M-240, M-215, M-305, M-309, M-310, M-315, M-325, M-400, M-6200, M-6400 (above) The Toagosei make, light acrylate BP-4EA, BP-4PA, BP-2EA, BP-2PA, DCP-A (above, product made from Kyocisha Chemistry), New frontier BPE-4, BR-42M, GX-8345 (above) The Dai-ichi Kogyo Seisaku Co., Ltd. make, ASF-400 (above, Nippon Steel Chemical Co., Ltd. make). It can obtain easily as commercial items, such as R1POKISHI SP-1506, SP-1507, SP-1509, VR-77, SP-4010, SP-4060 (above, Shows Hiko Polymer Co., Ltd. make), and NK ester A-BPE-4 (above, Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd. make).

[0090] Moreover, the monofunctional monomer and polyfunctional monomer which are an ethylene nature partial saturation monomer are respectively independent one sort, or it is desirable to combine two or more sorts or to constitute combining at least one sort of a monofunctional monomer and at least one sort of polyfunctional monomer. Such a polymerization nature machine can choose as polyfunctional monomer of three or more organic functions from the Tori (meta) acrylate compound illustrated above, a tetrapod (meta) acrylate compound, a PENTA (meta) acrylate compound, and a hexa (meta) acrylate compound, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, EO denaturation TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, dipentaerythritol PENTA (meta) acrylate, and especially ditrimethyl propene tetrapod (meta) acrylate are [among these] desirable.

[0091] [Silica particle] Hardening contraction of the hardening film obtained can be reduced by adding a silica particle to the radiation-curing nature constituent used by this invention (combination). Although especially the addition of a silica particle is not restricted here, it is desirable to consider as within the limits of the 10 - 250 weight section, for example to the (A) component 100 weight section, and it is especially desirable that they are the 20 - 200 weight section, and further 30 - the 150 weight sections.

[0092] The silica particle in which a silica particle carries out class use may contain other components other than a silica that what is necessary is just the particle which uses a silica as a principal component. As components other than such a silica, oxides, such as an alkali-metal oxide, an alkaline earth oxide, and Ti, Zr, aluminum, B, Sn, P, can be mentioned. Moreover, although it is desirable to consider as the value within the limits of 0.001-20 micrometers as for the mean particle diameter of a silica particle, it is considering as the value within the limits of 0.001-0.01 micrometers from the point the transparent hardening film's being formed especially, preferably [making mean particle diameter into the value within the limits of 0.001-0.2 micrometers], and more preferably.

[0093] Moreover, it is desirable to choose a silica particle so that the difference of the refractive index (the temperature of 25 degrees C, a Na-D line, the following, the same) of a silica particle and the refractive index of a radiation-curing nature constituent may be made below into 0.02 (-). The transparency of the hardening film can be raised more by making a refractive-index difference into such a value. Moreover, it is making specific surface area of a silica particle into the value of 10-1500m² / g within the limits preferably [considering as the value of 0.1-3000m² / g within the limits], and more preferably. Furthermore, although especially the configuration of a silica particle is not restricted, either, it is desirable that it is at least one configuration chosen from the shape of the shape of a globular shape and hollow and porosity, a cylinder, tabular, fibrous, or the group of an indeterminate form. However, it is more desirable that dispersibility uses a spherical silica particle from a better viewpoint. Although especially the operation of a silica particle is not restricted, it can also be used in the condition of could use it by dryness or, for example, having distributed to water or an organic solvent.

[0094] Moreover, the dispersion liquid of the silica particle of the shape of a particle known by the industry as colloidal silica can also be used directly. And since high transparency is acquired especially, use of colloidal silica is desirable. Here, when the distributed solvent of colloidal silica is water, as for the hydrogen ion concentration, it is desirable that it is the value of 2-13 within the limits as a pH value, and it is more desirable that it is the value of 3-7 within the limits. Moreover, when the distributed solvent of colloidal silica is an organic solvent, a methanol, isopropyl alcohol, ethylene glycol, a butanol, the ethylene glycol monopropyl ether, a methyl ethyl

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/07/11

curing nature constituent, i.e., the constituent for lower layers, the constituent for cores, and the constituent for the upper layers for forming the lower cladding layer, core part, and up cladding layer which constitute optical waveguide can manufacture a hydrolysis nature silane compound, a dehydrating agent, etc. which were mentioned above by carrying out mixed churning according to a conventional method, respectively. As the constituent for lower layers, the constituent for cores, and a constituent for the upper layers, although the relation of the refractive index of each part finally obtained, respectively can use a mutually different radiation-curing nature constituent so that the conditions required of optical waveguide may be satisfied, the constituent for lower layers and the constituent for the upper layers may be the same radiation-curing nature constituents, and it is usually desirable from various points that it is the same constituent.

[0101] An above-mentioned radiation-curing nature constituent forms the hardening film which has a different refractive index by choosing the class of the hydrolysis nature silane compound which is the (A) component, and/or its hydrolyzate. Therefore, what is necessary is to use as the constituent for cores the radiation-curing nature constituent which gives the hardening film of the highest refractive index using two sorts or three sorts of radiation-curing nature constituents with which the difference of a refractive index serves as proper magnitude, and just to use other radiation-curing nature constituents as the constituent for lower layers, and a constituent for the upper layers.

[0102] As for the viscosity of each radiation-curing nature constituent, it is desirable that it is a value within the limits of 5-10000cps (25 degrees C). When viscosity exceeds these range, there is an inclination it to become difficult to form a uniform paint film. In addition, the loadings of a reactant diluent or an organic solvent can adjust the viscosity of a radiation-curing nature constituent suitably.

[0103] Although the target optical waveguide is manufactured by forming a lower cladding layer on a substrate, forming a core part on it in this invention like previous statement, and forming an up cladding layer further, in formation of each cladding layer and a core part, it is common to the point that hardening by the exposure of the radiation to this thin film is performed in formation of the thin film by spreading and desiccation of a radiation-curing nature constituent, and a list. However, by formation of a core part, it differs in that the exposure of the radiation to a thin film is performed according to a predetermined pattern, and actuation in which a non-hardened part is removed is performed.

[0104] As a means which a radiation hardenability constituent applies, approaches, such as a spin coat method, a dipping method, a spray method, the bar coat method, the roll coat method, the curtain coat method, gravure, the silk screen method, or the ink jet method, can be used. Among these, especially a spin coat method is desirable. Moreover, since it should be suitable for the actual spreading means in the rheology property of a radiation hardenability constituent, various leveling agents, a CHIKUSO grant agent, a filler, an organic solvent, a surfactant, etc. can be blended if needed.

[0105] A thin film is formed by drying the spreading film formed of spreading of a radiation-curing nature constituent at the temperature of 50-90 degrees C, or heating and carrying out prebake to further 60-120 degrees C if needed. Although the conditions of heating for prebake change with the class of each component of the radiation-curing nature constituent to be used, blending ratio of coat, etc., they are usually a 10 - 600-second about room at 60-120 degrees C.

[0106] The formed thin film is hardened when a radiation is irradiated by this. In formation of a lower cladding layer and an up cladding layer, a radiation is irradiated all over a thin film and the whole is hardened. Although the light, ultraviolet rays, infrared radiation, an X-ray, alpha rays, beta rays, a gamma ray, etc. can be used here as a radiation, especially ultraviolet rays are desirable like previous statement. And especially as a means to irradiate ultraviolet rays, it is not restricted and various means can be used. For example, as the light source, ultraviolet-rays light source lamps, such as a high-pressure mercury lamp, a low-pressure mercury lamp, a metal halide lamp, and an excimer lamp, can be used. For the radiation irradiated by the thin film, the wavelength of 200-390nm and an illuminance are 1 - 500 mW/cm². An exposure is 10 - 5000 mJ/cm² by carrying out the predetermined time exposure of the thing. It is desirable to make it

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejie

2006/07/11

becomes.

[0107] By performing the exposure of the radiation to the thin film for cores for forming a core part according to a predetermined pattern, and developing negatives with a developer after that, an unnecessary non-hardened part is removed and a core part is formed of this. As an approach of irradiating a radiation according to a predetermined pattern it is not restricted to the approach using the photo mask which has the mask hole of a predetermined pattern. For example, the method of using a means to form the mask image using the same principle as a liquid crystal display which consists of a radiopacity field and a radiopacity field according to a predetermined pattern in electro-optics. How to irradiate a radiation through the optical fiber corresponding to the predetermined pattern in this light guide section material using the light guide section material which comes to bundle many optical fibers. The approach of irradiating a radiation-curing nature constituent can also be used making the convergent radiation obtained according to condensing nature optical system, such as a laser beam or a lens, and a mirror, scan.

[0108] Thus, to the thin film alternatively stiffened according to the predetermined pattern, by carrying out a development with a proper organic solvent or an alkali developer, a part for a non-hard spot can be removed, the amount of hard spot can be made to remain, and, thereby, a core part is formed using the soluble difference for a part for a hard spot, and a non-hard spot.

[0109] The organic solvent mentioned above as a developer here as what is used for preparation of a radiation-curing nature constituent. Or a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a sodium carbonate, a sodium silicate, A meta-sodium silicate, ammonia, ethylamine, n propylamine, diethylamine, G n propylamine, triethylamine, methyl diethylamine, N-methyl pyrrolidone, dimethylethanolamine, triethanolamine, Tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide. The alkali water solution which consists of alkali, such as a choline, pyrrole, piperidine, 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]-7-undecene, 1, and 5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonane, can be used. The concentration of this alkali water solubility is usually 0.2 - 0.5 % of the weight preferably 0.1 to 2.5% of the weight. Moreover, the water solution which carried out suitable amount addition of water-soluble organic solvents, such as a methanol and ethanol, the surfactant, etc. can also be used for the above-mentioned alkali water solution as a developer.

[0110] Developing time may usually be for 30 - 180 seconds, and any, such as a liquid peak method and a dipping method, are sufficient as the development approach, being air-dry as it is, when an organic solvent is used as a developer — moreover — the case where an alkali water solution is used — a stream — a pattern-like coat is formed by washing for 30 - 90 seconds and removing the moisture on a front face by carrying out an air dried with the compressed air or compression nitrogen. Then, the core part which consists of a bridge formation coat by which patterning was carried out is formed at predetermined temperature, for example, 150-250 degrees C, by heating apparatus, such as a hot plate and oven, by heat-treating for 30 - 90 minutes in 5 - 30 minutes, and in oven on predetermined time, for example, a hot plate.

[0111] Moreover, the hardening film obtained by the exposure of a radiation can be heated further if needed. What is necessary is for heating in this case to be the temperature below the decomposition initiation temperature of a substrate or a thin film, for example, just to usually perform it from a room temperature, for 5 minutes to 72 hours. Thus, the core part excellent in a degree of hardness and thermal resistance can be obtained by heating further after radiation curing. This afterbaking can be performed also in formation of a lower cladding layer and an up cladding layer. It is formed where the core part patterned minutely as mentioned above is laid under the interior of a lower cladding layer and the up cladding layer accumulated on this, and thereby, optical waveguide is obtained.

[0112] In order to use the radiation-curing nature constituent which comes to contain a specific hydrolysis nature silane compound and/or its hydrolyzate in order to **, and to form a core part according to this invention. By the exposure of the radiation according to a predetermined pattern, while being able to form a core part by short-time processing very easily Since the core part obtained is what uses a polysiloxane as a principal component, it becomes what has high transparency, and the optical waveguide obtained has small waveguide loss, and has thermal resistance big moreover.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/07/11

up cladding layer with a thickness of 15 micrometers was formed, and this manufactured optical waveguide. The rate of optical refraction with a wavelength [of the formed up cladding layer] of 1550nm was 1.423.

[0118] Thus, when carrying out incidence of the light with a wavelength of 1300nm from the end of waveguide and waveguide loss was searched for about the obtained optical waveguide by measuring the quantity of light which carries out outgoing radiation from the other end, they were 0.1 or less dB/cm. Moreover, after heating the obtained optical waveguide at 150 degrees C for 5000 hours, when waveguide loss is measured like the above, it is 0.1 or less dB/cm, and heat deterioration not being accepted but having the outstanding thermal resistance was checked.

[0119]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, the waveguide loss about the light ranging from the visible region to an infrared region is low, and the suitable optical waveguide for an optical transmission system etc. which could offer the approach that it was a short time and the optical waveguide which was moreover excellent in thermal resistance could be manufactured in an easy process, and was manufactured by the approach concerned is offered.

[Translation done.]

[0113] A lower cladding layer and an up cladding layer can also be formed with the constituent for the above-mentioned core part, and the radiation-curing nature constituent by the same presentation component. Furthermore, in this case Since the actuation needed is only spreading of the radiation-curing nature constituent concerned, and the exposure of a radiation. That with which formation of a core part was presented can be used in common as it is as a coater and radiation irradiation equipment, and other processors, consequently the target optical waveguide can be manufactured at as a whole very easy very low cost.

[0114]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention concretely, this invention is not limited to these examples.

[Preparation of a polysiloxane solution]

After phenyltrimethoxysilane (23.3g, 0.12 mols), methyl trimethoxysilane (61.6g, 0.43 mols), and conductivity held the ion exchange water (15.7g, 0.87 mols) of $8 \times 10^{-5} \text{ S-cm}^{-1}$ in the container with polysiloxane solution 1 agitator, hydrolysis of phenyltrimethoxysilane and methyl trimethoxysilane was performed by carrying out heating churning on the temperature of 60 degrees C, and the conditions of 8 hours. Subsequently, while methyl isobutyl ketone (MIBK) was dropped, distillation removal of the methanol which carried out the byproduction by hydrolysis was carried out. And the methyl-isobutyl-ketone solution containing the polysiloxane which finally adjusted solid content to 40% of the weight was obtained. Let this be "the polysiloxane solution 1."

[0115] After methyl trimethoxysilane (80.0g, 0.558 mols) and conductivity held the ion exchange water (16.0g, 0.889 mols) of $8 \times 10^{-5} \text{ S-cm}^{-1}$ in the container with polysiloxane solution 2 agitator, methyl trimethoxysilane was hydrolyzed by carrying out heating churning on the temperature of 80 degrees C, and the conditions of 8 hours. While MIBK was dropped, distillation removal of the methanol which carried out the byproduction by hydrolysis was carried out. And the methyl-isobutyl-ketone solution containing the polysiloxane which finally adjusted solid content to 40% of the weight was obtained. Let this be "the polysiloxane solution 2."

[0116] [Preparation of a radiation-curing nature constituent]

Radiation-curing nature constituent A (constituent for cores)

The radiation-curing nature constituent A was obtained by adding the alt.methyl formate 3.0 weight section, respectively, and mixing a photo-oxide generating agent (the Sartomer make, CD1012) to homogeneity as the 1.0 weight section and a dehydrating agent, to the polysiloxane solution 1 (solid content and solvent) 100 weight section.

Radiation-curing nature constituent B (the constituent for lower layers, and constituent for the upper layers)

The radiation-curing nature constituent B was obtained by adding the alt.methyl formate 3.0 weight section, respectively, and mixing a photo-oxide generating agent (the Sartomer make, CD1012) to homogeneity as the 1.0 weight section and a dehydrating agent, to the polysiloxane solution 2 (solid content and solvent) 100 weight section.

[0117] [Example 1] Wavelength of 365nm and illuminance 200 mW/cm² after applying the radiation-curing nature constituent B by the spin coater on the front face of a silicon substrate and drying it for 10 minutes at 70 degrees C By irradiating ultraviolet rays for 5 seconds, the lower cladding layer with a thickness of 10 micrometers was formed. The rate of optical refraction with a wavelength [of this lower cladding layer] of 1550nm was 1.423. Next, the photo mask which minced the optical waveguide pattern with a width of face of 4-20 micrometers after applying the radiation-curing nature constituent A by the spin coater on the lower cladding layer and drying it for 10 minutes at 70 degrees C is used, and they are the wavelength of 365nm, and illuminance 200 mW/cm². It exposed by irradiating ultraviolet rays for 5 seconds. Then, it was immersed into the developer which consists this substrate of ethanol, the unexposed part was dissolved, and the core part with a thickness of 7 micrometers was formed. The rate of optical refraction with a wavelength [of this core part] of 1550nm was 1.452. Furthermore, wavelength of 365nm and illuminance 200 mW/cm² after applying the radiation-curing nature constituent B to the top face of the lower cladding layer which has this core part by the spin coater and making it dry it for 10 minutes at 70 degrees C By irradiating ultraviolet rays for 5 seconds, the

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.cgi

2006/07/11

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the sectional view for explanation showing the fundamental configuration of the optical waveguide manufactured by the approach of this invention.

[Drawing 2] (b) - (d) are the sectional views for explanation showing an example of the manufacture approach of the optical waveguide of this invention in order of a process.

[Description of Notations]

- 10 Optical Waveguide
- 12 Substrate
- 13 Lower Cladding Layer
- 15 Core Part
- 14 Thin Film for Cores
- 17 Up Cladding Layer
- 18 Photo Mask

[Translation done.]

PRODUCTION OF OPTICAL WAVEGUIDE AND OPTICAL WAVEGUIDE

Publication number: JP2000066051

Publication date: 2000-03-03

Inventor: SEKIGUCHI MANABU; MORIKAWA AKIHIKO; SATO HOZUMI

Applicant: JSR CORP

Classification:

- international: C09D183/04; G02B6/13; C08G77/04; C09D183/04;
G02B6/13; C08G77/00; (IPC1-7): C08G77/04;
G02B6/13; C09D183/04

- european:

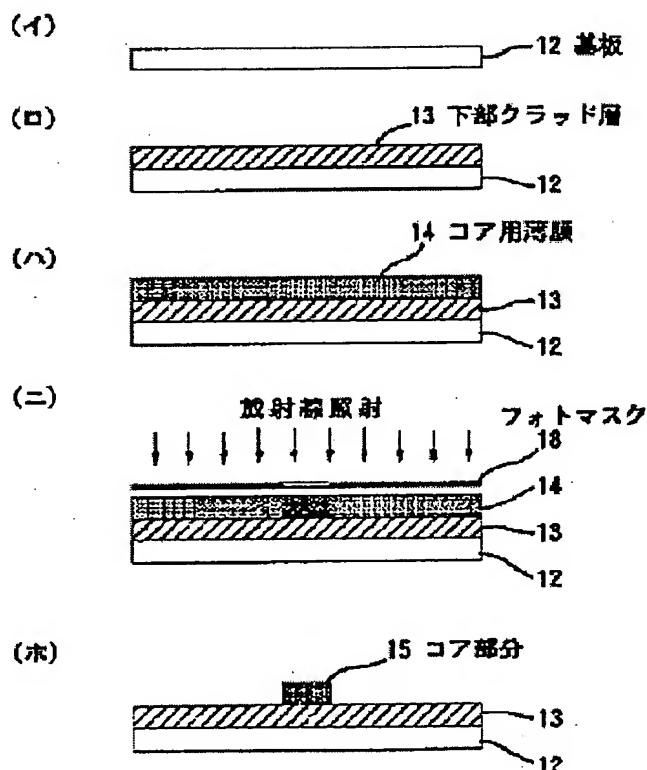
Application number: JP19980238406 19980825

Priority number(s): JP19980238406 19980825

Report a data error here

Abstract of JP2000066051

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process capable of rapidly and easily producing an optical waveguide having low waveguide loss and excellent heat resistance and an optical waveguide by this process.
SOLUTION: At least one of the lower clad layer 13, core portion 15 and upper clad layer in the process for producing the optical waveguide consisting of a substrate 12, the lower clad layer 13, the core portion 15 and the upper clad layer are formed by means of applying a radiation curing compsn. and curing this compsn. by irradiation with radiation. The core portion 15 is preferably formed by irradiating the thin film obt'd. by application of the radiation curing compsn. with the radiation according to a prescribed pattern, thereby removing unexposed parts. The radiation curing compsn. preferably contains (A) at least one compd. selected from the group consisting of a specific hydrolyzable silane compd., its hydrolyzate and its condensate, (B) a photo acid generator and (c) a dehydrating agent.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-66051

(P2000-66051A)

(43) 公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
G 0 2 B 6/13		G 0 2 B 6/12	M 2 H 0 4 7
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 J 0 3 5
// C 0 8 G 77/04		C 0 8 G 77/04	4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-238406

(22) 出願日 平成10年8月25日(1998.8.25)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 関口 学

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 森川 明彦

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100078754

弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光導波路の製造方法および光導波路

(57) 【要約】

【課題】 導波路損失が低く、耐熱性に優れた光導波路を、短時間でかつ簡単に製造することができる方法、並びにこの方法による光導波路を提供すること。

【解決手段】 本発明は、基板、下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層よりなる光導波路の製造方法であって、下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層の少なくとも一つは、放射線硬化性組成物を塗布して放射線の照射により硬化させることを含む手段により形成される。コア部分は、放射線硬化性組成物を塗布して得られる薄膜に、所定のパターンに従って放射線を照射して未露光部を除去することにより形成することが好ましい。放射線硬化性組成物は、(A) 特定の加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物、(B) 光酸発生剤並びに(C) 脱水剤を含有するものが好ましい。光導波路は、上記の方法によって製造される。

(イ)

12 基板

(ロ)

13 下部クラッド層

12

(ハ)

14 コア用薄膜

13

12

(ニ)

放射線照射 フォトマスク

18

14

13

12

(ホ)

15 コア部分

13

12

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、この基板上に形成された下部クラッド層と、この下部クラッド層上に形成されたコア部分と、このコア部分および下部クラッド層上に形成された上部クラッド層とよりなる光導波路の製造方法であって、

下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層の少なくとも一つを、放射線硬化性組成物を塗布して放射線の照射により硬化させることを含む手段により形成することを特徴とする光導波路の製造方法。

【請求項2】 コア部分を形成するための放射線硬化性組成物を塗布して得られる薄膜に、所定のパターンに従って放射線を照射した後、未露光部を除去することにより、コア部分を形成することを特徴とする請求項1に記載の光導波路の製造方法。

【請求項3】 コア部分を形成するための放射線硬化性組成物は、これにより形成されるコア部分の屈折率が、下部クラッド層および上部クラッド層の屈折率より高いものとなる放射線硬化性組成物であることを特徴とする請求項1または2に記載の光導波路の製造方法。

【請求項4】 下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層を形成するための放射線硬化性組成物が、下記(A)～(C)成分を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光導波路の製造方法。

(A)一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物

一般式(1) $(R^1)_3Si(X)_p$ 、

【式中、 R^1 は炭素数が1～12である非加水分解性の有機基、Xは加水分解性基、およびpは0～3の整数である。】

(B) 光酸発生剤

(C) 脱水剤

【請求項5】 一般式(1)における R^1 がラジカル重合性基またはカチオン重合性基を有することを特徴とする請求項4に記載の光導波路の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載された方法によって製造されたものであることを特徴とする光導波路。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光通信分野、光情報処理分野などにおいて用いられる光回路を作成するための光導波路の製造方法およびそれによる光導波路に関する。

【0002】

【従来の技術】 マルチメディア時代を迎え、光通信システムやコンピュータにおける情報処理の大容量化および高速化の要求から、光を伝送媒体とする伝送システムが、公衆通信網、LAN（ローカルエリアネットワー

ク)、FA（ファクトリーオートメーション）、コンピュータ間のインターコネクト、家庭内配線等に使用されつつある。光導波路は、例えば映画や動画等の大容量の情報伝達や光コンピュータ等を実現するための光デバイス、光電集積回路(OEIC)、並びに光集積回路(光IC)等における基本構成要素である。そして、この光導波路は、大量の需要があることから、近年、特に高性能で低コストの製品が求められている。

【0003】 従来、光導波路としては、ポリマー系光導波路と石英系光導波路が知られており、ポリマー系光導波路の製造方法としては、例えば特開平6-273631号公報、特開平7-159630号公報に、紫外線硬化樹脂を用いて光導波路を作製する方法が例示されている。このポリマー系光導波路は、石英系光導波路と比較して、フォトリソグラフィ等の手段を用いることにより、簡単にかつ低コストで製造することができるという利点があるが、性能としては、一般に導波路損失が大きくて耐熱性が低いという欠点があり、特に通信に用いられる波長650～1600nmの光について導波路損失が大きい、という問題があった。

【0004】 一方、石英系導波路の製造方法としては、シリコン基板上に、火炎堆積法(FHD)、CVD法等の手段によりガラス膜よりなる下部クラッド層を形成し、この下部クラッド層上にこれと屈折率の異なる無機質の薄膜を形成し、この薄膜を反応性イオンエッチング法(RIE)を利用してパターニングすることによりコア部分を形成し、その後、更に火炎堆積法によって上部クラッド層を形成する方法が代表的である。しかしながら、この方法は、各工程の実施が相当に煩雑である上、各構成層を透明ガラス化するために1000℃以上の温度に加熱するガラス化工程が必要であることから、製造に長い時間がかかり、コストが高いものとなる。

【0005】 一方、特開平6-250036号公報には、いわゆるゾルゲル法を用いて無機質の薄膜を形成することにより、石英系光導波路を製造する方法が例示されている。この方法では、火炎堆積法に比較すれば、低温で短時間のうちに薄膜を形成することができるが、反応性イオンエッチング等の工程に長時間を要する点は同様であり、結局、コストが高いものとなる。以上のように、従来の石英系光導波路の製造方法によれば、導波路損失が低くて耐熱性に優れた光導波路を得ることができ、製造工程が煩雑で、効率が悪く、コストが高い、という問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は以上のような事情を背景としてなされたものであって、可視域から赤外域にわたる光についての導波路損失が低く、しかも耐熱性に優れた光導波路を、短時間でかつ簡単なプロセスで製造することができる方法を提供すること、並びにこの方法による光導波路を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、下記の製造方法により解決される。すなわち、本発明の光導波路の製造方法は、基板と、この基板上に形成された下部クラッド層と、この下部クラッド層上に形成されたコア部分と、このコア部分および下部クラッド層上に形成された上部クラッド層とよりなる光導波路の製造方法であって、下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層の少なくとも一つを、放射線硬化性組成物を塗布して放射線の照射により硬化させることを含む手段により形成することを特徴とする。

【0008】以上の方法においては、コア部分を形成するための放射線硬化性組成物を塗布して得られる薄膜に、所定のパターンに従って放射線を照射した後、未露光部を除去することにより、コア部分を形成することが好ましい。また、コア部分を形成するための放射線硬化性組成物は、これにより形成されるコア部分の屈折率が、下部クラッド層および上部クラッド層の屈折率より高いものとなる放射線硬化性組成物である。

【0009】上記の方法において、下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層を形成するための放射線硬化性組成物は、下記(A)～(C)成分を含有することが好ましい。

(A)一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物

一般式(1) $(R^1)_3Si(X)_p$ 、

【式中、 R^1 は炭素数が1～12である非加水分解性の有機基、Xは加水分解性基、およびpは0～3の整数である。】

(B)光酸発生剤

(C)脱水剤

ここに、一般式(1)における R^1 がラジカル重合性基またはカチオン重合性基を有することが好ましい。

【0010】本発明の光導波路は、上記の方法によって製造されたものであることを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について具体的に説明する。図1は、本発明の方法によって製造される光導波路の基本的構成を示す説明用断面図である。図1に示すように、光導波路10は、紙面に直角な方向に伸びる基板12と、この基板12の表面上に形成された下部クラッド層13と、この下部クラッド層13上に形成された、特定の幅を有するコア部分15と、このコア部分15を含む下部クラッド層13上に積重して形成された上部クラッド層17とにより構成され、コア部分15は、その全体が下部クラッド層13および上部クラッド層17の積重体中に埋設された状態とされている。

【0012】本発明方法の好適な態様によれば、光導波路10は、次のようにして製造される。すなわち、図2

(イ)に示すように、平坦な表面を有する基板12が用意される。この基板12としては、特に制限されるものではないが、シリコン基板、ガラス基板等を用いることができる。この基板12の表面には、下部クラッド層13が形成される。具体的には、図2(ロ)に示すように、基板12の表面に、後述する放射線硬化性組成物からなる下部クラッド層形成用組成物(以下「下層用組成物」という。)を塗布し、乾燥またはブレベークさせて下層用薄膜を形成し、この下層用薄膜を、これに放射線を照射することにより硬化させて下部クラッド層13を形成する。

【0013】次に、この下部クラッド層13上に、図2(ハ)に示すように、後述する放射線硬化性組成物からなるコア形成用組成物(以下「コア用組成物」という。)を塗布し、乾燥またはさらにブレベークさせてコア用薄膜14を形成する。その後、図2(ニ)に示すように、コア用薄膜14の上面に対して、所定のパターンに従って、例えば所定のパターンのマスク孔を有するフォトリソマスク18を介して放射線の照射を行う。これにより、放射線が照射された個所が硬化するので、それ以外の未硬化の部分の除去することにより、図2(ホ)に示すように、下部クラッド層13上に、パターンニングされた硬化膜よりなるコア部分15が形成される。

【0014】このようなコア部分15が形成された下部クラッド層13の表面に、後述する放射線硬化性組成物からなる上部クラッド層形成用組成物(以下「上層用組成物」という。)を塗布し、乾燥またはブレベークさせて上層用薄膜を形成し、この上層用薄膜を、これに放射線を照射して硬化させることにより、図1に示したように上部クラッド層17を形成し、もって光導波路10が製造される。

【0015】以上のようにして得られる光導波路において、下部クラッド層13、上部クラッド層17およびコア部分15の厚みは特に制限されるものではないが、下部クラッド層13の厚みは3～50 μ m、コア部分15の厚みは3～20 μ m、上部クラッド層17の厚みは3～50 μ mであることが好ましい。コア部分15の幅は特に限定されるものではないが、例えば1～50 μ mの範囲である。コア部分15の屈折率は、下部クラッド層13および上部クラッド層17のいずれの屈折率よりも大きいことが必要であり、実際の光導波路におけるコア部分15の屈折率は、波長1300～1600nmの光に対して1.450～1.650、下部クラッド層13および上部クラッド層17の屈折率は1.400～1.648であることが好ましく、コア部分の屈折率は両方のクラッド層の屈折率よりも0.002～0.5の範囲で大きいことが好ましい。

【0016】本発明の具体的な態様においては、下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層を、いずれも、それらの層を形成するための放射線硬化性組成物、

10

20

30

40

50

すなわち下層用組成物、コア用組成物および上層用組成物を塗布し、形成される塗布膜を乾燥させ、あるいは必要に応じてブレベークさせて薄膜とし、この薄膜を放射線の照射によって硬化させる工程を経て、形成することが好ましい。

【0017】本発明において、下層用組成物、コア用組成物および上層用組成物としては、下記(A)～(C)成分を含有する放射線硬化性組成物が好ましく用いられる。

(A)一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物

一般式(1) $(R^1)_3Si(X)_p$ 。

〔式中、 R^1 は炭素数が1～12である非加水分解性の有機基、 X は加水分解性基、および p は0～3の整数である。〕

(B)光酸発生剤

(C)脱水剤

【0018】以下、この放射線硬化性組成物について説明する。

(1)(A)成分

(A)成分は当該放射線硬化性組成物の主成分であって、上記の一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物、その加水分解物およびその縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物である。

【0019】ここで、 X で表される加水分解性基は、通常、無触媒、過剰の水の共存下、室温(25℃)～100℃の温度範囲内で加熱することにより、加水分解されてシラノール基を生成することができる基、もしくはシロキサン縮合物を形成することができる基を指す。また、一般式(1)中の添え字 p は0～3の整数であるが、より好ましくは0～2の整数であり、特に好ましくは1である。但し、一般式(1)で示される加水分解性シラン化合物の加水分解物において、一部未加水分解の加水分解性基が残っていてもよく、その場合は、加水分解性シラン化合物と加水分解物との混合物となる。また、加水分解性シラン化合物の加水分解物というときは、加水分解反応によりアルコキシ基がシラノール基に変わった化合物ばかりでなく、一部のシラノール基同士が縮合した部分縮合物をも意味している。さらに、加水分解性シラン化合物は、放射線硬化性組成物を配合する時点で加水分解されている必要は必ずしもなく、放射線を照射する段階で、少なくとも一部の加水分解性基が加水分解されていればよい。すなわち、放射線硬化性組成物において、加水分解性シラン化合物を予め加水分解せずに使用した場合には、事前に水を添加して、加水分解性基を加水分解させ、シラノール基を生成することにより、放射線硬化性組成物を放射線硬化させることができる。

【0020】〔有機基 R^1 〕一般式(1)における有機

基 R^1 は、非加水分解性である1価の有機基の中から選ぶことができる。このような非加水分解性の有機基として、非重合性の有機基および重合性の有機基あるいはいずれか一方の有機基を選ぶことができる。なお、有機基 R^1 における非加水分解性とは、加水分解性基 X が加水分解される条件において、そのまま安定に存在する性質であることを意味する。

【0021】ここで、非重合性の有機基 R^1 としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。これらは、直鎖状、分岐状、環状あるいはこれらの組み合わせであってもよい。また、より具体的なアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、および重水素化アルキル基もしくはハロゲン化アルキル基が挙げられる。これらのアルキル基のうち、より好ましくはメチル基である。

【0022】また、非重合性の有機基 R^1 における具体的なアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ビフェニル基、および重水素化アリール基もしくはハロゲン化アリール基が挙げられる。これらのうち、より好ましくはフェニル基である。さらに、非重合性の有機基 R^1 における具体的なアラルキル基としては、ベンジル基およびフェニルエチル基が挙げられる。これらのうち、より好ましくはベンジル基である。

【0023】さらに、非重合性の有機基 R^1 は、ヘテロ原子を含む構造単位とすることも好ましい。そのような構造単位としては、エーテル、エステル、スルフィド等を例示することができる。また、ヘテロ原子を含む場合、非塩基性であることが好ましい。

【0024】また、重合性の有機基 R^1 は、分子中にラジカル重合性の官能基およびカチオン重合性の官能基あるいはいずれか一方の官能基を有する有機基であることが好ましい。このような官能基を導入することにより、ラジカル重合やカチオン重合を併用して、放射線硬化性組成物をより有効に硬化させることができる。

【0025】また、重合性の有機基 R^1 におけるラジカル重合性の官能基およびカチオン重合性の官能基のうち、より好ましいのはカチオン重合性の官能基である。光酸発生剤により、シラノール基における硬化反応のみならず、カチオン重合性の官能基における硬化反応を同時に生じさせることができるためである。

【0026】ラジカル重合性の官能基を有する有機基 R^1 としては、オレフィン基を有する有機基、(メタ)アクリロキシを有する有機基、スチリル基を有する有機基、ビニルエーテルを有する有機基等が挙げられる。そして、より具体的なオレフィン基としてはビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基等が挙げられる。これらのうち、より好ましくはビニル基である。また、(メタ)アクリロキシを有する有機基の例を示すと、(メタ)ア

クリロキシメチルや(メタ)アクリロキシプロピル等が挙げられる。また、スチリル基を有する有機基の例を示すと、スチリル、スチリルエチル、スチリルプロピル等が挙げられる。さらに、ビニルエーテルを有する有機基の例を示すと、ビニロキシエチル、ビニロキシプロピル、ビニロキシブチル、ビニロキシオクチル、ビニロキシシクロヘキシル、ビニロキシフェニル等を挙げることができる。

【0027】また、カチオン重合性の官能基を有する有機基 R^1 としては、環状エーテル構造を有する有機基、ビニルエーテルを有する有機基等が挙げられる。そして、より好ましくは、環状エーテル構造を有する有機基である。かかる環状エーテル基としては、直鎖や環状構造を有する3〜6員環の環状エーテル構造、より具体的にはエポキシ基、オキセタン基、テトラヒドロフラン、及びピラン単位を含む構造を挙げることができる。また、これらの環状エーテル基のうち、より好ましいものはエポキシ基、オキセタン基等の4員環以下の環状エーテル構造である。

【0028】また、環状エーテル構造を有する有機基の具体例を示すと、グリシジルプロピル、エポキシ化シクロヘキシルエチル、メチルオキセタニルメトキシプロピル、エチルオキセタニルメトキシプロピル等を挙げることができる。また、ビニルエーテルを有する有機基としては、ビニロキシエチル、ビニロキシプロピル、ビニロキシブチル、ビニロキシオクチル、ビニロキシシクロヘキシル、ビニロキシフェニル等を挙げることができる。

【0029】〔加水分解性基X〕一般式(1)における加水分解性基Xとしては、水素原子、炭素数1〜12のアルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基およびアシルオキシ基等が挙げられる。ここで、好ましい炭素数1〜12のアルコキシ基の具体例を挙げると、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシベンジロキシ基、メトキシエトキシ基、アセトキシエトキシ基、2-(メタ)アクリロキシエトキシ基、3-(メタ)アクリロキシプロポキシ基、4-(メタ)アクリロキシブトキシ基、あるいは、グリシジロキシ基、エポキシ化シクロヘキシルエトキシ基等のエポキシ基含有アルコキシ基、メチルオキセタンメトキシ、エチルオキセタンメトキシ等のオキセタン基含有アルコキシ基、オキサシクロヘキシロキシ等の6員環エーテル基を有するアルコキシ基等を挙げることができる。また、上述した炭素数1〜12のアルコキシ基のうち、メトキシ基およびエトキシ基がより好ましい。これらのアルコキシ基は、容易に加水分解されてシラノール基を生成するため、放射線硬化反応を安定して生じさせることができる。

【0030】また、好ましいハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等を挙げることができる。但し、このように加水分解性基としてハロゲン原子を含む加水分解性シラン化合物を用いる場合、放射線硬化性組

成物の保存安定性を低下させないように注意を払う必要がある。すなわち、加水分解により生成するハロゲン化水素の量にもよるが、かかるハロゲン化水素を、中和、蒸留等の操作により除去して、放射線硬化性組成物の保存安定性に影響を及ぼさないようにすることが好ましい。

【0031】また、好ましいアミノ基としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ブチルアミノ基、ジブチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基等を挙げることができる。但し、このように加水分解性基としてアミノ基を用いた場合、加水分解によりアミン類が生成する。したがって、放射線硬化性組成物の保存安定性に影響を及ぼさないように、放射線硬化性組成物を最終的に調製する前に、かかる副生アミン類を除去することが好ましい。

【0032】また、好ましいアシルオキシ基としては、アセトキシ基、ブチロイルオキシ基等を挙げることができる。

【0033】〔加水分解性シラン化合物の具体例〕次に、式(1)で表される加水分解性シラン化合物(単に、シラン化合物と称する場合がある。)の具体例を説明する。まず、非重合性の有機基 R^1 を有するシラン化合物としては、テトラクロロシラン、テトラアミノシラン、テトラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラベンジロキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン等の4個の加水分解性基で置換されたシラン化合物が挙げられる。

【0034】また、同様に、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、d,₃-メチルトリメトキシシラン、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン等の3個の加水分解性基で置換されたシラン化合物が挙げられる。

【0035】また、同様に、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジアミノシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン等の2個の加水分解性基で置換されたシラン化合物、及びトリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリブチルシラン、トリメチルメトキシシラン、トリブチルエトキシシラン等の1個の加水分解性基で置換されたシラン化合物を挙げることができる。

【0036】これらの中で、加水分解性シラン化合物としてより好ましい例を挙げると、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等のメチルアルコキシ

シラン、あるいはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシランである。

【0037】また、重合性の有機基 R^1 を有するシラン化合物としては、Xにおける非加水分解性の有機基に重合性の有機基 R^1 を含むシラン化合物、Xにおける加水分解性の有機基に重合性の有機基 R^1 を有するシラン化合物のいずれかを用いることができる。

【0038】ここで、Xにおける非加水分解性の有機基に重合性の有機基 R^1 を含むシラン化合物としては（メタ）アクリロキシプロビルトリメトキシシラン、（メタ）アクリロキシプロビルトリエトキシシラン、（メタ）アクリロキシプロビルメチルジメトキシシラン、（メタ）アクリロキシプロビルトリクロロシラン、ビス（メタクリロキシプロビル）ジメトキシシラン等の（メタ）アクリロキシシラン化合物、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン等のビニルシラン化合物、グリシジロキシトリメトキシシラン、ビス（グリシジロキシ）ジメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン等のエポキシシラン化合物、3-（3-メチル-3-オキセタンメトキシ）プロビルトリメトキシシラン、3-（3-エチル-3-オキセタンメトキシ）プロビルトリエトキシシラン等のオキセタンシラン化合物、オキサシクロヘキシルトリメトキシシラン、オキサシクロヘキシルトリエトキシシラン等の6員環エーテル構造を有するシラン化合物を挙げることができる。これらは、1種単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0039】また、Xにおける加水分解性の有機基に重合性の有機基 R^1 を含むシラン化合物の例としては、テトラ（メタ）アクリロキシシラン、テトラキス〔2-（メタ）アクリロキシエトキシ〕シラン、テトラグリシジロキシシラン、テトラキス（2-ビニロキシエトキシ）シラン、テトラキス（2-ビニロキシプロトキシ）シラン、テトラキス（3-メチル-3-オキセタンメトキシ）シラン、メチルトリ（メタ）アクリロキシシラン、メチル〔2-（メタ）アクリロキシエトキシ〕シラン、メチルトリグリシジロキシシラン、メチルトリス（3-メチル-3-オキセタンメトキシ）シランを挙げることができる。これらは、1種単独または2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0040】また、重合性の有機基 R^1 を有するシラン化合物の中で、より好ましくは非加水分解性の有機基に重合性の有機基 R^1 を含むシラン化合物であり、さらに好ましくは、カチオン重合性の有機基を有するシラン化合物である。そのような具体例を挙げると、グリシジロキシプロビルトリメトキシシラン、グリシジロキシプロビルトリエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシ

クロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、3-（3-メチル-3-オキセタンメトキシ）プロビルトリメトキシシラン、3-（3-エチル-3-オキセタンメトキシ）プロビルトリメトキシシラン、3-（3-メチル-3-オキセタンメトキシ）プロビルトリエトキシシラン、3-（3-エチル-3-オキセタンメトキシ）プロビルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0041】〔加水分解性シラン化合物の入手例〕以上述べた加水分解性シラン化合物は、公知の方法により合成することができる。例えば、Pure Appl. Chem., A34(11)、2335頁、1997年、やEur. Polym. J., Vol. 33, No. 7、1021頁、1997年に記載されているように、オレフィン基を有する化合物に対して、トリアルコキシシランを遷移金属錯体またはラジカル発生剤を触媒とするヒドロシリル化により、種々の官能基を有するアルコキシシラン類を製造することができる。

【0042】また、これらの加水分解性シラン化合物の一部は、商品として市販されており、容易に入手することができる。例えば、日本ユニカー（株）製のA-151、A-171、A-172、A-174、Y-9936、AZ-6167、AZ-6134、A-186、A-187、MAC-2101、MAC-2301、FZ-3704、AZ-6200、A-162、A-163、AZ-6171、A-137、A-153、A-1230、また、例えば、東レダウコーニングシリコン（株）製SZ-6030、SH-6040、SZ-6070、SZ-6072、SZ-6075、SZ-6079、SZ-6300、PRX11、PRX19、PRX24、AY43-154M等を挙げることができる。

【0043】〔加水分解性シラン化合物の加水分解条件〕上述したシラン化合物を加水分解または縮合させるための条件は、特に制限されるものではないが、一例として、以下に示す1)～3)の工程によって実施するのが好ましい。

【0044】1)一般式(1)に示す加水分解性シラン化合物と、所定量の水とを、攪拌機付の容器内に収容する。

2)次いで、溶液の粘度を調節しながら、有機溶媒を容器内にさらに収容し、混合溶液とする。

3)得られた混合溶液を、空気雰囲気中、0℃から有機溶媒もしくは加水分解性シラン化合物の沸点以下の温度で、1～24時間の間加熱攪拌する。なお、加熱攪拌中、必要に応じて蒸留によって混合溶液を濃縮したり、あるいは溶剤を置換することも好ましい。

【0045】(2)光酸発生剤

〔定義〕放射線硬化性組成物における(B)成分の光酸発生剤は、放射線を照射することにより、(A)成分である加水分解性シラン化合物を放射線硬化(架橋)可能

な酸性活性物質を放出することができる化合物と定義される。

【0046】光酸発生剤を分解させてカチオンを発生させるための放射線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、α線、β線、γ線等を挙げることができるが、一定のエネルギーレベルを有し、大きな硬化速度が得られ、しかも照射装置は比較的安価で小型のものでよい利点があることから、紫外線が好ましい。

【0047】また、光酸発生剤とともに、後述するラジカル発生剤を併用することも好ましい。中性の活性物質 10 であるラジカルは、シラノール基の縮合反応を促進する*

一般式(2) $[R^1, R^2, R^3, R^4, W]^{+} [MZ_{n..}]^{-}$

〔式中、カチオンはオニウムイオンであり、WはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Cl または $-N \equiv N$ であり、 R^1, R^2, R^3 および R^4 は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdはそれぞれ0~3の整数であって、 $(a+b+c+d)$ の値はWの価数に等しい。また、Mはハロゲン化物錯体 $[MZ_{n..}]$ の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、B 20 i、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、Coである。Zは、例えばF、Cl、Br等のハロゲン原子またはアリール基であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。〕

【0050】

一般式(3) $Q_s - [S(=O)_2 - R^5]$

〔式中、Qは1価もしくは2価の有機基、 R^5 は炭素数1~12の1価の有機基、添え字sは0または1、添え字tは1または2である。〕

【0051】まず、第1群の化合物であるオニウム塩は、光を受けることにより酸性活性物質を放出することができる化合物である。ここで、一般式(2)におけるアニオン $[MZ_{n..}]$ の具体例としては、テトラフルオロボレート(BF_4^-)、ヘキサフルオロホスフェート(PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF_6^-)、ヘキサフルオロアルセネート(AsF_6^-)、ヘキサクロロアンチモネート($SbCl_6^-$)、テトラフェニルボレート、テトラキス(トリフルオロメチルフェニル)ボレート、テトラキス(ペンタフルオロメチル 40 フェニル)ボレート等が挙げられる。

【0052】また、一般式(2)におけるアニオン $[MZ_{n..}]$ の代わりに、一般式 $[MZ_n.OH^-]$ で表されるアニオンを使用することも好ましい。さらに、過塩素酸イオン(ClO_4^-)、トリフルオロメタンスルホン酸イオン($CF_3SO_3^-$)、フルオロスルホン酸イオン(FSO_3^-)、トルエンスルホン酸イオン、※

一般式(4) $[R^1 - Ar^1 - I^1 - Ar^2 - R^2] [Y^-]$

〔式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ1価の有機基であり、同一でも異なってもよく、 R^1 および R^2 の少 50

*ことはないが、(A)成分中にラジカル重合性の官能基を有する場合に、かかる官能基の重合を推進させることができる。従って、放射線硬化性組成物をより効率的に硬化させることができる。

【0048】〔光酸発生剤の種類〕光酸発生剤としては、一般式(2)で表される構造を有するオニウム塩(第1群の化合物)や一般式(3)で表される構造を有するスルホン酸誘導体(第2群の化合物)を挙げることができる。

【0049】

※トリニトロベンゼンスルホン酸アニオン、トリニトロトルエンスルホン酸アニオン等の他のアニオンを有するオニウム塩を使用することもできる。

【0053】また、第1群の化合物の市販品例を示すと、サンエイDSI-60、SI-80、SI-100、SI-60L、SI-80L、SI-100L、SI-L145、SI-L150、SI-L160、SI-L110、SI-L147(以上、三新化学工業(株)製)、UVI-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990(以上、ユニオンカーバイド社製)、アデカオプトマーSP-150、SP-151、SP-170、SP-171(以上、旭電化工業(株)製)、Irgacure 261(チバセシャルティケミカルズ(株)製)、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064(以上、日本曹達(株)製)、CD-1010、CD-1011、CD-1012(以上、サートマー社製)、DS-100、DS-101、DAM-101、DAM-102、DAM-105、DAM-201、DSM-301、NAI-100、NAI-101、NAI-105、NAI-106、SI-100、SI-101、SI-105、SI-106、PI-105、NDI-105、BENZOIN TOSYLATE、MBZ-101、MBZ-301、PYR-100、PYR-200、DNB-101、NB-101、NB-201、BBI-101、BBI-102、BBI-103、BBI-109(以上、ミドリ化学(株)製)、PCI-061T、PCI-062T、PCI-020T、PCI-022T(以上、日本化薬(株)製)、IBPF、IBCF(三和ケミカル(株)製)等を挙げることができる。

【0054】また、上述した第1群の化合物のうち、より有効なオニウム塩は芳香族オニウム塩であり、特に好ましくは下記一般式(4)で表されるジアリールヨードニウム塩である。

なくとも一方は炭素数が4以上のアルキル基を有しており、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ芳香族基であり、同

一でも異なっているとしてもよく、 Y^- は1価の陰イオンであり、周期律表3族、5族のフッ化物陰イオンもしくは、 ClO_3^- 、 CF_3^- 、 $-SO_3^-$ から選ばれる陰イオンである。]

【0055】このようなジアリールヨードニウム塩としては、具体的に、(4-n-デシロキシフェニル)フェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、[4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、[4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウム トリフルオロスルホネート、[4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、[4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキシ)フェニル]フェニルヨードニウム テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメチルスルホネート等の1種または2種以上の組み合わせを挙げることができる。

【0056】また、ジアリールヨードニウム塩の市販品としては、例えば、サートマー社製のCD1012、三和ケミカル(株)製のIBPF、IBCF、ミドリ化学(株)製のBBI-101、BBI-102、BBI-103、BBI-109等を挙げることができる。

【0057】さらに、一般式(4)で表されるジアリールヨードニウム塩の製造方法は、特に制限されるものではないが、例えば、J. Polymer Science:Part A:polymer Chemistry, Vol.31, 1473-1482(1993), J. Polymer Science:Part A:polymer Chemistry, Vol.31, 1483-1491(1993)において記述されている方法により製造することができる。

【0058】次に、第2群の化合物について説明する。一般式(3)で表されるスルホン酸誘導体の例を示すと、ジスルホン類、ジスルホニルジアゾメタン類、ジスルホニルメタン類、スルホニルベンゾイルメタン類、イミドスルホネート類、ベンゾインスルホネート類、1-オキシ-2-ヒドロキシ-3-プロピルアルコールのスルホネート類、ピロガロールトリスルホネート類、ベンジルスルホネート類を挙げることができる。また、一般式(3)の中でより好ましくはイミドスルホネート類で

あり、さらに好ましくはイミドスルホネートのうち、トリフルオロメチルスルホネート誘導体である。

【0059】また、このようなスルホネート類の具体例を挙げると、ジフェニルジスルホン、ジトシルジスルホン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(クロルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシリルスルホニル)ジアゾメタン、フェニルスルホニルベンゾイルジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)メタン、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミドメチルスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミド トシルスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミド トリフルオロメチルスルホネート、1, 8-ナフタレンジカルボン酸イミド カンファースルホネート、コハク酸イミド フェニルスルホネート、コハク酸イミド トシルスルホネート、コハク酸イミド トリフルオロメチルスルホネート、コハク酸イミド カンファースルホネート、フタル酸イミド トリフルオロスルホネート、シス-5-ノルボルネン-エンダー-2, 3-ジカルボン酸イミド トリフルオロメチルスルホネート、ベンゾイントシラート、1, 2-ジフェニル-2-ヒドロキシプロピル トシラート、1, 2-ジ(4-メチルメルカプトフェニル)-2-ヒドロキシプロピル トシラート、ピロガロール メチルスルホネート、ピロガロール エチルスルホネート、2, 6-ジニトロフェニルメチル トシラート、オルト-ニトロフェニルメチル トシラート、パラ-ニトロフェニル トシラートを挙げることができる。

【0060】〔光酸発生剤の添加量〕放射線硬化性組成物における光酸発生剤の含有割合は、特に制限されるものではないが、(A)成分100重量部に対して、通常0.1~15重量部の範囲内の値とするのが好ましい。光酸発生剤の添加量が0.1重量部未満となると、放射線硬化性が低下し、十分な硬化速度が得られない傾向がある。一方、光酸発生剤の添加量が15重量部を超えると、得られる硬化物の耐候性や耐熱性が低下する傾向がある。したがって、放射線硬化性と得られる硬化物の耐候性等とのバランスがより良好な観点から、光酸発生剤の添加量を、(A)成分100重量部に対して1~10重量部の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0061】(3)脱水剤

〔定義〕放射線硬化性組成物における脱水剤は、化学反応により水以外の物質に変換する化合物、物理吸着または包接により、放射線硬化性および保存安定性に影響を与えなくする化合物と定義される。すなわち、このような脱水剤を含有することにより、放射線硬化性組成物の耐候性や耐熱性を損なうことなく、保存安定性や放射線硬化性という相反する特性を向上させることができる。この理由は必ずしも明確でないが、外部から侵入してくる水を、脱水剤が有効に吸収するために放射線硬化性組成物の保存安定性が向上し、一方、放射線硬化反応であ

る縮合反応においては、生成した水を順次に脱水剤が有効に吸収するために放射線硬化性組成物の放射線硬化性が向上するものと考えられる。

【0062】〔脱水剤の種類〕脱水剤の種類は特に制限されるものでないが、有機化合物として、カルボン酸エステル、アセタール類（ケタール類を含む。）、およびカルボン酸無水物からなる群から選択される少なくとも一つの化合物であることが好ましい。また、無機化合物として、脱水機能を有するセラミック粉体の使用も好ましい。これらの脱水剤は、優れた脱水効果を示し、少量の添加で脱水剤の機能を効率的に発揮することができる。

【0063】また、脱水剤としてのカルボン酸エステルは、カルボン酸オルトエステルやカルボン酸シリルエステル等の中から選ばれる。ここで、好ましいカルボン酸オルトエステルとしては、オルト蟻酸メチル、オルト蟻酸エチル、オルト蟻酸プロピル、オルト蟻酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルト酢酸プロピル、オルト酢酸ブチル、オルトプロピオン酸メチルおよびオルトプロピオン酸エチル等が挙げられる。また、これらのカルボン酸オルトエステルのうち、より優れた脱水効果を示し、保存安定性や放射線硬化性をより向上させることができる観点から、オルト蟻酸エステルが脱水剤として特に好ましい。また、好ましいカルボン酸シリルエステルとしては、酢酸トリメチルシリル、酢酸トリブチルシリル、蟻酸トリメチルシリル、シュウ酸トリメチルシリル等が挙げられる。

【0064】なお、カルボン酸エステルのうち、カルボン酸オルトエステルを使用することがより好ましい。カルボン酸オルトエステルは、効率的に水を吸収し、自身で加水分解することができる。また、カルボン酸オルトエステルが加水分解して生成する化合物は中性である。したがって、カルボン酸オルトエステルは、優れた脱水効果を示し、保存安定性や放射線硬化性をより向上させることができる。

【0065】また、好ましいアセタール類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド等のケトン類と、1価アルコールとの反応物であるジメチルアセタール、ジエチルアセタールおよびジプロピルアセタール、あるいは、エチレングリコール等の2価アルコールとケトン類とからなるアセタールおよびカルボン酸エステルのシリル化反応により製造されるケテンシリルアセタール類を挙げることができる。

【0066】そして、これらのアセタール類のうち、アセトンジメチルアセタール、アセトンジエチルアセタール、メチルエチルケトンジメチルアセタール、メチルエチルケトンジエチルアセタール、シクロヘキサノンジメチルアセタールおよびシクロヘキサノンジエチルアセタールは、特に優れた脱水効果を示し、保存安定性や放射線硬化性をより向上させることができる観点から、脱水剤として特に好ましい。

ールは、特に優れた脱水効果を示し、保存安定性や放射線硬化性をより向上させることができる観点から本発明における脱水剤としての使用に好ましい。

【0067】また、好ましいカルボン酸無水物としては、例えば、蟻酸無水物、無水酢酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、安息香酸無水物、酢酸安息香酸無水物等が挙げられる。特に、無水酢酸および無水コハク酸は、脱水効果に特に優れており、好ましい。

【0068】また、好ましい脱水機能を有するセラミック粉体としては、シリカゲル粒子、アルミナ粒子、シリカアルミナ粒子、活性白土、ゼオライト等が挙げられる。これらのセラミック粉体は、水に対して、強い親和力を有しており、優れた脱水効果を発揮することができる。

【0069】〔脱水剤の性状〕次に、脱水剤の性状について説明する。まず、脱水剤は、常温、常圧条件において、固体もしくは液体であり、放射線硬化性組成物中に溶解または分散して、脱水効果を発揮する化合物から選ばれる。また、脱水剤が有機化合物から選ばれる場合、その沸点（常圧条件下）を、40～200℃の範囲内の値とすることが好ましい。沸点がこのような範囲内の値であれば、室温（25℃）～200℃の乾燥条件で効率的に揮発させることができる。したがって、脱水剤を除去することが容易である。一方、脱水剤が無機化合物から選ばれる場合、放射線硬化性樹脂組成物の塗布性、透明性を損なわないように、均一に分散して用いられる。

【0070】〔脱水剤の添加量〕放射線硬化性組成物における脱水剤の含有割合は特に制限されるものではないが、（A）成分100重量部に対して、通常、0.1～100重量部の範囲内の値とするのが好ましい。脱水剤の添加量が0.1重量部未満となると、添加効果の発現に乏しい傾向があり、また、保存安定性や放射線硬化性の向上効果が低い傾向がある。一方、脱水剤の添加量が100重量部を超えると、保存安定性や放射線硬化性の向上効果が飽和する傾向がある。したがって、より好ましくは、脱水剤の添加量は（A）成分100重量部に対して0.5～50重量部の範囲内の値であり、さらに好ましくは、1～10重量部の範囲内の値である。

【0071】（4）添加剤等

本発明で使用される放射線硬化性組成物には、本発明の目的や効果を損なわない範囲において、ラジカル性光重合開始剤、光増感剤、反応性希釈剤、シリカ粒子、有機溶剤等の添加剤等を更に含有させることができる。

【0072】〔ラジカル性光重合開始剤〕本発明で使用される放射線硬化性組成物において、光酸発生剤と併用してラジカル性光重合開始剤（ラジカル発生剤）を配合してもよい。ラジカル発生剤は、紫外線等の放射線を受けることにより分解してラジカルを発生させ、このラジカルによってラジカル重合性基を重合反応させる化合物である。

【0073】このようなラジカル発生剤としては、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、アントラキノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、カルバゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1-ジメトキシデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、チオキサントン系化合物、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-2-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、トリフェニルアミン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルベンチルホスフィンオキサイド、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾフェノ

ン誘導体、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノン、3,3',4,4'-テトラ(ヒープチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)等が挙げられる。なお、かかるラジカル発生剤は、1種を単独で使用することもできるし、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0074】〔光増感剤〕本発明で使用される放射線硬化性組成物において、光酸発生剤と併用して光増感剤を配合してもよい。光増感剤は、光等のエネルギー線を吸収し、光酸発生剤の感度を向上させる化合物である。

【0075】このような光増感剤としては、チオキサントン、ジエチルチオキサントンおよびチオキサントンの誘導体；アントラキノン、ブロムアントラキノンおよびアントラキノンの誘導体；アントラセン、ブロムアントラセンおよびアントラセン誘導体；ペリレンおよびペリレンの誘導体；キサントン、チオキサントンおよびチオキサントンの誘導体；クマリンおよびケトクマリン等を挙げることができる。また、これらの光増感剤中で、より好ましい化合物はジエチルチオキサントンおよびブロムアントラセンである。

【0076】〔反応性希釈剤〕本発明で使用される放射線硬化性組成物に、反応性希釈剤を添加(配合)することにより、得られる硬化膜の硬化収縮を低減したり、硬化膜の機械的強度を制御することができる。さらに、ラジカル重合性の反応性希釈剤を用いた場合には、さらにラジカル発生剤を添加することにより、放射線硬化性組成物の光反応性を調節することができる。また、カチオン重合性の反応性希釈剤を用いた場合には、光反応性や機械的特性を調節することができる。

【0077】〔反応性希釈剤の種類〕反応性希釈剤とし

ては、カチオン重合性モノマーおよびエチレン性不飽和モノマーあるいはいずれか一方のモノマーを配合することが好ましい。ここで、反応性希釈剤であるカチオン重合性モノマーとは光酸発生剤の存在下で光照射することにより重合反応や架橋反応を起こす有機化合物と定義される。したがって、例えば、エポキシ化合物、オキセタン化合物、オキソラン化合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チラン化合物、チエタン化合物、ビニルエーテル化合物、エポキシ化合物とラクトンとの反応生成物であるスピロオルソエステル化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物等を挙げることができる。これらのカチオン重合性モノマーは、1種を単独で使用することもできるし、あるいは2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0078】また、上述したカチオン重合性モノマーとしてのエポキシ化合物は、例えばビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールSジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサノカルボキシルレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル-5,5-スピロ-3,4-エポキシ)シクロヘキサン-メタジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサノカルボキシルレート、メチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3,4-エポキシシクロヘキサノカルボキシルレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジエポキシ、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサ이드を付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル類；

脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；脂肪族高級アルコールのモノグリシジルーテル類；フェノール、クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルーテル類；高級脂肪酸のグリシジルエステル類；エポキシ化大豆油；エポキシステアリン酸ブチル；エポキシステアリン酸オクチル；エポキシ化アマニ油；エポキシ化ポリブタジエン等を例示することができる。

【0079】また、他のカチオン重合性モノマーとしては、トリメチレンオキシド、3,3-ジメチルオキセタン、3,3-ジクロロメチルオキセタン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、ビス(3-エチル-3-メチルオキシ)ブタン等のオキセタン類；テトラヒドロフラン、2,3-ジメチルテトラヒドロフラン等のオキサラン類；トリオキサン、1,3-ジオキサラン、1,3,6-トリオキサンシクロオクタン等の環状アセタール類；β-プロピオラクトン、ε-カプロラクトン等の環状ラクトン類；エチレンスルフィド、1,2-プロピレンスルフィド、チオエピクロロヒドリン等のチエラン類；3,3-ジメチルチエタン等のチエタン類；エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等のビニルエーテル類；エポキシ化合物とラクトンとの反応によって得られるスピロオルソエステル類；ビニルシクロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエン等のエチレン性不飽和化合物類；上記の各化合物の誘導体等を例示することができる。

【0080】また、上述したカチオン重合性モノマーのうち、水添ビスフェノールAジグリシジルーテル、水添ビスフェノールFジグリシジルーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジベート、1,4-ブタンジオールジグリシジルーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルーテル、グリセリントリグリシジルーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルーテルが好ましい。

【0081】また、特に好ましいカチオン重合性モノマーは、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジベート等、1分子中に2個以上の脂環式エポキシ基を有するエポキシ化合物である。

【0082】なお、上述したカチオン重合性モノマーは、UVR-6100、UVR-6105、UVR-6110、UVR-6128、UVR-6200、UVR-6216（以上、ユニオンカーバイド社製）、セロキ

サイド2021、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、セロキサイド2000、セロキサイド3000、グリンドール、AOEX24、サイクロマーA200、サイクロマーM100、エボリードGT-300、エボリードGT-301、エボリードGT-302、エボリードGT-400、エボリード401、エボリード403（以上、ダイセル化学工業（株）製）、エビコート828、エビコート812、エビコート1031、エビコート872、エビコートCT508（以上、油化シェル（株）製）、KRM-2100、KRM-2110、KRM-2199、KRM-2400、KRM-2410、KRM-2408、KRM-2490、KRM-2200、KRM-2720、KRM-2750（以上、旭電化工業（株）製）、Rapi-Cure DVE-3、CHVE、PEPC（以上、ISP社製）、VECTOMER 2010、2020、4010、4020（以上、アライドシグナル社製）等の市販品として容易に入手することができる。

【0083】次に、反応性希釈剤としてのエチレン性不飽和モノマーを説明する。ここで、エチレン性不飽和モノマーとはエチレン性不飽和結合(C=C)を分子中に有する化合物であり、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能モノマー、および1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーと定義することができる。

【0084】したがって、エチレン性不飽和モノマーである単官能性モノマーとしては、例えば(メタ)アクリロイルモルホリン、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレート、t-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、テトラクロロフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、テトラブromoフェニル(メタ)アクリレート、2-テトラブromoフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-トリクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリブromoフェニル(メタ)アクリレート、2-トリブromoフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メ

タ) アクリレート、ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタクロロフェニル(メタ)アクリレート、ペンタブロモフェニル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレングリコール(メタ)アクリレートを例示することができる。

【0085】また、これらのアクリレートのうちで、放射線硬化性を低下させない観点からアミドやアミン構造を含まないアクリレートが好ましく、さらには、耐候性を確保する目的で芳香環を含有しないアクリレートが好ましい。これらのアクリレートとしては、例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレングリコール(メタ)アクリレートを挙げることができる。

【0086】また、これらのエチレン性不飽和モノマーである単官能性モノマーとしては、例えばアロニックスM-101、M-102、M-111、M-113、M-117、M-152、TO-1210(以上、東亜合成(株)製)、カヤラッドTC-110S、R-564、R-128H(以上、日本化薬(株))、ビスコート192、ビスコート220、ビスコート2311HP、ビスコート2000、ビスコート2100、ビスコート2150、ビスコート8F、ビスコート17F(以上、大阪有機化学工業(株)製)等の市販品として、容易に入手することができる。

【0087】また、エチレン性不飽和モノマーである多官能性モノマーとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド(以下「EO」という。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド(以下「PO」という。)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの両末端(メタ)アクリル酸付加物、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘ

キサンジオールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ポリエステルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、PO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、EO変性ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート等を例示することができる。

【0088】これらのアクリレート等の中でも、放射線硬化性を低下させない観点からアミドやアミン構造を含まないアクリレートが好ましく、また、耐候性を確保する目的で芳香環を含有しないアクリレートが好ましい。したがって、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0089】これらのエチレン性不飽和モノマーである多官能性モノマーは、例えばSA1002(三菱化学(株)製)、ビスコート195、ビスコート230、ビスコート260、ビスコート215、ビスコート310、ビスコート214HP、ビスコート295、ビスコート300、ビスコート360、ビスコートGPT、ビスコート400、ビスコート700、ビスコート540、ビスコート3000、ビスコート3700(以上、大阪有機化学工業(株)製)、カヤラッドR-526、HDDA、NPGDA、TPGDA、MANDA、R-551、R-712、R-604、R-684、PET-30、GPO-303、TMPTA、THE-330、DPHA、DPHA-2H、DPHA-2C、DPHA-2I、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、T-1420、T-2020、T-2040、TPA-320、TPA-330、RP-1040、RP-2040、R-01

1、R-300、R-205（以上、日本化薬（株）製）、アロニックスM-210、M-220、M-233、M-240、M-215、M-305、M-309、M-310、M-315、M-325、M-400、M-6200、M-6400（以上、東亜合成（株）製）、ライトアクリレートBP-4EA、BP-4PA、BP-2EA、BP-2PA、DCP-A（以上、共栄社化学（株）製）、ニューフロンティアBPE-4、BR-42M、GX-8345（以上、第一工業製薬（株）製）、ASF-400（以上、新日鐵化学（株）製）、リボキシSP-1506、SP-1507、SP-1509、VR-77、SP-4010、SP-4060（以上、昭和高分子（株）製）、NKエステルA-BPE-4（以上、新中村化学工業（株）製）等の市販品として、容易に入手することができる。

【0090】また、エチレン性不飽和モノマーである単官能モノマーおよび多官能モノマーは、各々1種単独でまたは2種以上組み合わせるか、あるいは単官能モノマーの少なくとも1種と多官能モノマーの少なくとも1種とを組み合わせる構成することが好ましい。このような重合性基が3官能以上の多官能モノマーとしては、上記に例示されたトリ（メタ）アクリレート化合物、テトラ（メタ）アクリレート化合物、ペンタ（メタ）アクリレート化合物、ヘキサ（メタ）アクリレート化合物の中から選択することができる。これらのうち、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

【0091】〔シリカ粒子〕本発明で使用される放射線硬化性組成物に、シリカ粒子を添加（配合）することにより、得られる硬化膜の硬化収縮を低減することができる。ここに、シリカ粒子の添加量は、特に制限されるものではないが、例えば（A）成分100重量部に対して10～250重量部の範囲内とすることが好ましく、特に20～200重量部、更に30～150重量部であることが好ましい。

【0092】シリカ粒子の種類

使用するシリカ粒子は、シリカを主成分とする粒子であればよく、シリカ以外の他の成分を含んでいてもよい。そのようなシリカ以外の成分としてはアルカリ金属酸化物、アルカリ土類酸化物、およびTi、Zr、Al、B、Sn、P等の酸化物を挙げることができる。また、シリカ粒子の平均粒子径は0.001～20μmの範囲内の値とするのが好ましいが、特に透明な硬化膜が形成される点から、平均粒子径を0.001～0.2μmの範囲内の値とするのが好ましく、より好ましくは0.001～0.01μmの範囲内の値とすることである。

【0093】また、シリカ粒子の屈折率（温度25℃、Na-D線、以下、同様）と、放射線硬化性組成物の屈折率との差を、0.02（-）以下とするように、シリカ粒子を選択することが好ましい。屈折率差を、このような値とすることにより、硬化膜の透明性をより高めることができる。また、シリカ粒子の比表面積を、0.1～3000m²/gの範囲内の値とするのが好ましく、より好ましくは10～1500m²/gの範囲内の値とすることである。さらに、シリカ粒子の形状も特に制限されるものではないが、球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状もしくは不定形状の群から選ばれる少なくとも一つの形状であることが好ましい。但し、分散性がより良好な観点から、球状のシリカ粒子を使用することがより好ましい。シリカ粒子の使用方法是特に制限されるものではないが、例えば、乾燥状態で使用することができるし、あるいは水もしくは有機溶剤に分散した状態で使用することもできる。

【0094】また、コロイダルシリカとして業界に知られている微粒子状のシリカ粒子の分散液を直接用いることもできる。そして、特に高い透明性が得られることから、コロイダルシリカの使用が好ましい。ここで、コロイダルシリカの分散溶媒が水の場合、その水素イオン濃度はpH値として2～13の範囲内の値であることが好ましく、3～7の範囲内の値であることがより好ましい。また、コロイダルシリカの分散溶媒が有機溶剤の場合、有機溶剤としてメタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ブタノール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド等を使用することができ、もしくはこれらと相溶する有機溶剤または水との混合物として用いてもよい。好ましい分散溶剤としてはメタノール、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、キシレン等である。

【0095】シリカ粒子として市販されている商品としては、例えばコロイダルシリカとしては、メタノールシリカゾル、IPA-ST、MEK-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OUT、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL（以上、日産化学工業（株）製）等を挙げることができる。また粉体シリカとしては、AEROSIL130、AEROSIL300、AEROSIL380、AEROSILT600、AEROSILOX50（以上、日本アエロジル（株）製）、シルデックスH31、H32、H51、H52、H121、H122（以上、旭硝子（株）製）、E220A、E220（以上、日本シリカ工業（株）製）、SYLSIA470（富士シリシア（株）製）、SGフレーク（日本板硝子（株）製）等を挙げることができる。

【0096】〔有機溶媒〕本発明で使用する放射線硬化性組成物には、必要に応じて有機溶媒を配合することができる。かかる有機溶媒は（Ａ）成分の加水分解性シラン化合物の加水分解物又は縮合物を製造する際に添加してもよく、あるいは、（Ａ）成分～（Ｃ）成分を配合する際に加えてもよい。

【0097】このような有機溶媒としては、本発明の目的、効果を損なわない範囲で選ぶことができるが、通常、大気圧下での沸点が50～200℃の範囲内の値を有する有機化合物であり、各成分を均一に溶解させる有機化合物が好ましい。好ましい有機溶媒を示すと、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、乳酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、γ-ブチロラクトン等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類が挙げられる。これらは1種単独または2種以上を組み合わせる用いることが可能である。これらの中で、より好ましい有機溶媒を示すと、アルコール類、エーテル類、ケトン類を挙げることができる。さらに好ましくは、アルコール類、ケトン類である。

【0098】特に本発明においては、放射線硬化性組成物を塗布するためにスピンコート法を用いることが好ましいが、スピンコートに適した塗布液が得られる観点からは、有機溶媒として、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；乳酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルなどのエステル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；メチルイソブチルケトン、2-ヘブタノン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトンなどのケトン類を用いることが好ましく、特にエチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、メチルイソブチルケトンおよびメチルアミルケトンが好ましい。

【0099】〔その他〕本発明で使用する放射線硬化

性組成物には、さらに必要に応じて各種の添加剤を含有することができる。このような添加剤としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリクロロブレン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、石油樹脂、キシレン樹脂、ケトン樹脂、セルロース樹脂、フッ素系ポリマー、シリコン系ポリマー、ポリスルフィド系ポリマー等の有機樹脂（ポリマー）あるいはオリゴマー、もしくはこれらの有機樹脂あるいはオリゴマーが加水分解性シリル基で置換された化合物が挙げられる。また、その他の添加剤として、フェノチアジン、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等の重合禁止剤；重合開始助剤；レベリング剤；濡れ性改良剤；界面活性剤；可塑剤；紫外線吸収剤；酸化防止剤；帯電防止剤；シランカップリング剤；無機充填剤等を挙げることでもできる。

【0100】〔放射線硬化性組成物の調製および性状〕光導波路を構成する下部クラッド層、コア部分および上部クラッド層を形成するための放射線硬化性組成物、すなわち下層用組成物、コア用組成物および上層用組成物は、それぞれ、上述した加水分解性シラン化合物や脱水剤等を、常法にしたがって混合攪拌することにより、製造することができる。下層用組成物、コア用組成物および上層用組成物としては、それぞれ、最終的に得られる各部の屈折率の関係が、光導波路に要求される条件を満足することとなるよう、互いに異なる放射線硬化性組成物を用いることができるが、下層用組成物と上層用組成物とは同一の放射線硬化性組成物であってもよく、通常

【0101】上述の放射線硬化性組成物は、その（Ａ）成分である加水分解性シラン化合物および／またはその加水分解物の種類を選ぶことにより、異なる屈折率を有する硬化膜を形成するものとなる。従って、屈折率の差が適宜の大きさとなるような2種または3種の放射線硬化性組成物を用い、最も高い屈折率の硬化膜を与える放射線硬化性組成物をコア用組成物とし、他の放射線硬化性組成物を下層用組成物および上層用組成物として用いればよい。

【0102】各放射線硬化性組成物の粘度は、5～10000cps（25℃）の範囲内の値であることが好ましい。粘度がこれらの範囲を超えると、均一な塗膜を形成することが困難となる傾向がある。なお、放射線硬化性組成物の粘度は、反応性希釈剤や有機溶媒の配合量によって、適宜調整することができる。

【0103】既述のように、本発明においては、基板上に下部クラッド層が形成され、その上にコア部分が形成され、更に上部クラッド層が形成されることにより、目的とする光導波路が製造されるが、各クラッド層およびコア部分の形成においては、放射線硬化性組成物の塗布

および乾燥による薄膜の形成、並びにこの薄膜に対する放射線の照射による硬化が行われる点で共通である。但し、コア部分の形成では、薄膜に対する放射線の照射が所定のパターンに従って行われ、未硬化の部分が除去される操作が行われる点で異なる。

【0104】放射線硬化性組成物の塗布する手段としては、スピンコート法、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、またはインクジェット法等の方法を用いることができる。このうち、特にスピンコート法が好ましい。また、放射線硬化性組成物のレオロジー特性を、実際の塗布手段に適したものとするために、各種レベリング剤、チクソ付与剤、フィラー、有機溶媒、界面活性剤等を、必要に応じて配合することができる。

【0105】放射線硬化性組成物の塗布により形成された塗布膜は、50～90℃の温度で乾燥させ、あるいは必要に応じてさらに60～120℃に加熱してプレベークすることにより、薄膜が形成される。プレベークのための加熱の条件は、用いる放射線硬化性組成物の各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常60～120℃で10～600秒間程度である。

【0106】形成された薄膜は、これに放射線が照射されることにより、硬化される。下部クラッド層および上部クラッド層の形成では、薄膜の全面に放射線が照射され、その全体が硬化される。ここに、放射線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、α線、β線、γ線等を用いることができるが、既述のように、特に紫外線が好ましい。そして、紫外線を照射する手段としては、特に制限されるものではなく、種々の手段を利用することができる。例えば、光源としては、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマランプ等の紫外線光源ランプを用いることができる。薄膜に照射される放射線は、波長200～390nm、照度が1～500mW/cm²のものを所定時間照射することにより照射量が10～5000mJ/cm²となるようにすることが好ましい。

【0107】コア部分を形成するためのコア用薄膜に対する放射線の照射は、所定のパターンに従って行われ、その後、現像液により現像することにより、未硬化の不要な部分が除去され、これによってコア部分が形成される。所定のパターンに従って放射線の照射を行う方法としては、所定のパターンのマスク孔を有するフォトマスクを用いる方法に限られず、例えば液晶表示装置と同様の原理を利用した、所定のパターンに従って放射線透過領域と放射線不透過領域とよりなるマスク像を電気光学的に形成する手段を利用する方法、多数の光ファイバーを束ねてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のパターンに対応する光ファイバーを介して放射線を照射する方法、レーザ光、あるいはレンズ、ミラー等の

集光性光学系により得られる収束性放射線を走査させながら放射線硬化性組成物に照射する方法を用いることもできる。

【0108】このようにして所定のパターンに従って選択的に硬化させた薄膜に対しては、硬化部分と未硬化部分との溶解性の差異を利用して、適宜の有機溶媒あるいはアルカリ現像液によって現像処理することにより、未硬化部分を除去し硬化部分を残存させることができ、これにより、コア部分が形成される。

【0109】ここに、現像液としては、放射線硬化性組成物の調製に用いられるものとして前述した有機溶媒、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、N-メチルピロリドン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどのアルカリ類からなるアルカリ水溶液を用いることができる。このアルカリ水溶性の濃度は、通常0.1～2.5重量%、好ましくは0.2～0.5重量%である。また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤などを適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

【0110】現像時間は、通常30～180秒間であり、また現像方法は液盛り法、ディッピング法などのいずれでもよい。現像液として有機溶媒を用いた場合はそのまま風乾することにより、また、アルカリ水溶液を用いた場合には流水洗浄を30～90秒間行い、圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって表面上の水分を除去することにより、パターン状被膜が形成される。続いてホットプレート、オープンなどの加熱装置により、所定温度、例えば150～250℃で、所定時間、例えばホットプレート上で5～30分間、オープン中では30～90分間加熱処理することによって、パターン化された架橋被膜よりなるコア部分が形成される。

【0111】また、放射線の照射によって得られる硬化膜は、必要に応じて、さらに加熱することができる。この場合の加熱は、通常、室温から基板や薄膜の分解開始温度以下の温度で、例えば5分間～72時間、行えばよい。このように、放射線硬化後にさらに加熱することにより、硬度および耐熱性に優れたコア部分を得ることができる。この後加熱は、下部クラッド層および上部クラッド層の形成においても行うことができる。以上のようにして、微細にパターン化されたコア部分が、下部クラッド層とこれに積重された上部クラッド層との内部に埋

設された状態で形成され、これにより光導波路が得られる。

【0112】而して、本発明によれば、コア部分を形成するために、特定の加水分解性シラン化合物および／またはその加水分解物を含有してなる放射線硬化性組成物を用いるため、所定のパターンに従う放射線の照射により、きわめて容易にかつ短時間の処理でコア部分を形成することができると共に、得られるコア部分はポリシロキサンを主成分とするものであるために高い透明性を有するものとなり、得られる光導波路は、導波路損失が小

さく、しかも大きな耐熱性を有するものとなる。
【0113】更に、下部クラッド層および上部クラッド層も、上記のコア部分のための組成物と同様の組成成分による放射線硬化性組成物によって形成することができ、この場合には、必要とされる操作は、当該放射線硬化性組成物の塗布および放射線の照射のみであるため、塗布装置および放射線照射装置、その他の処理装置として、コア部分の形成に供したものをそのまま共通に使用することができ、その結果、全体として、きわめて簡単に、非常に低いコストで目的とする光導波路を製造することができ

【0114】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【ポリシロキサン溶液の調製】

ポリシロキサン溶液1

攪拌機付の容器内に、フェニルトリメトキシシラン（23.3g、0.12モル）と、メチルトリメトキシシラン（61.6g、0.43モル）と、電気伝導率が $8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン交換水（15.7g、0.87モル）とを収容した後、温度60℃、6時間の条件で加熱攪拌することにより、フェニルトリメトキシシランとメチルトリメトキシシランの加水分解を行った。次いで、メチルイソブチルケトン（MIBK）を滴下しながら、加水分解により副生したメタノールを蒸留除去した。そして、最終的に固形分を40重量％に調整したポリシロキサンを含有するメチルイソブチルケトン溶液を得た。これを「ポリシロキサン溶液1」とする。

【0115】ポリシロキサン溶液2

攪拌機付の容器内に、メチルトリメトキシシラン（80.0g、0.558モル）と、電気伝導率が $8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のイオン交換水（16.0g、0.889モル）とを収容した後、温度60℃、6時間の条件で加熱攪拌することにより、メチルトリメトキシシランの加水分解を行った。MIBKを滴下しながら、加水分解により副生したメタノールを蒸留除去した。そして、最終的に固形分を40重量％に調整したポリシロキサンを含有するメチルイソブチルケトン溶液を得た。これを「ポリシロキサン溶液2」とする。

【0116】〔放射線硬化性組成物の調製〕

放射線硬化性組成物A（コア用組成物）

ポリシロキサン溶液1（固形分および溶剤）100重量部に対し、光酸発生剤（サートマー社製、CD1012）を1.0重量部、脱水剤としてオルト珪酸メチル3.0重量部をそれぞれ添加し、均一に混合することにより、放射線硬化性組成物Aを得た。

放射線硬化性組成物B（下層用組成物および上層用組成物）

ポリシロキサン溶液2（固形分および溶剤）100重量部に対し、光酸発生剤（サートマー社製、CD1012）を1.0重量部、脱水剤としてオルト珪酸メチル3.0重量部をそれぞれ添加し、均一に混合することにより、放射線硬化性組成物Bを得た。

【0117】〔実施例1〕放射線硬化性組成物Bをシリコン基板の表面上にスピンコートで塗布し、70℃で10分間乾燥させた後、波長365nm、照度200mW/cm²の紫外線を5秒間照射することにより、厚み10μmの下部クラッド層を形成した。この下部クラッド層の波長1550nmの光の屈折率は1.423であった。次に、放射線硬化性組成物Aを下部クラッド層の上にスピンコートで塗布し、70℃で10分間乾燥させた後、幅4～20μmの光導波路パターンを刻んだフォトマスクを用いて、波長365nm、照度200mW/cm²の紫外線を5秒間照射することにより、露光を行った。その後、この基板をエタノールよりなる現像液中に浸漬して未露光部を溶解し、厚み7μmのコア部分を形成した。このコア部分の波長1550nmの光の屈折率は1.452であった。さらに、このコア部分を有する下部クラッド層の上面に、放射線硬化性組成物Bをスピンコートで塗布し、70℃で10分間乾燥させた後、波長365nm、照度200mW/cm²の紫外線を5秒間照射することにより、厚み15μmの上部クラッド層を形成し、これにより、光導波路を製造した。形成された上部クラッド層の波長1550nmの光の屈折率は1.423であった。

【0118】このようにして得られた光導波路について、波長1300nmの光を導波路の一端から入射させたときに他端から出射する光量を測定することにより、導波路損失を求めたところ、0.1dB/cm以下であった。また、得られた光導波路を150℃で5000時間加熱した後、上記と同様にして導波路損失を測定したところ0.1dB/cm以下であり、熱劣化は認められず、優れた耐熱性を有することが確認された。

【0119】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、可視域から赤外域にわたる光についての導波路損失が低く、しかも耐熱性に優れた光導波路を、短時間でかつ簡単なプロセスで製造することができる方法を提供することができ、また、当該方法で製造された、光通信システムなど

に好適な光導波路が提供される。

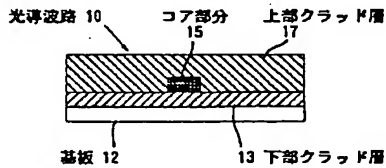
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法によって製造される光導波路の基本的構成を示す説明用断面図である。

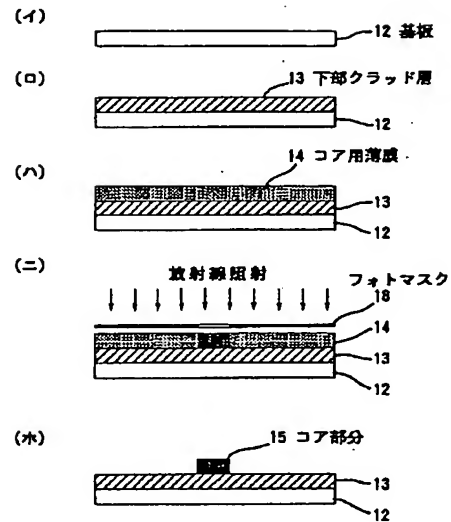
【図2】(イ)～(ホ)は、本発明の光導波路の製造方法の一例を工程順に示す説明用断面図である。

【符号の説明】

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 穂積
東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 2H047 KA04 PA02 PA13 PA21 PA22
PA24 PA28 QA05 TA35 TA36
TA43
4J035 BA01 BA11 CA13N CA131
CA14N CA141 EA01 EB02
LA03 LB17
4J038 DL051 DL071 DL081 HA216
HA446 HA556 JA29 JA31
JA33 JA42 JA56 JA59 JB15
JC01 JC19 JC20 JC37 JC38
KA02 KA04 KA11 KA20 NA17
PA17 PB08 PB09 PB11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.